

Wechselwirkung von Carbonfasern, Schlichte und epoxidbasierter polymerer Matrix in carbonfaserverstärkten Kunststoffen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Augsburg

vorgelegt von

Denise Wetjen

2016



Erstgutachter:	Prof. Dr. Siegfried Horn
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Klaus Ruhland
Dritter Prüfer:	Prof. Dr.-Ing. Michael Kupke
Vorsitzender der mündlichen Prüfung:	Prof. Dr. Gert-Ludwig Ingold

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Oktober, 2016

Inhaltverzeichnis

1	Motivation	5
2	Stand der Technik	7
2.1	Herstellung und Struktur von Polyacrylnitril basierten Carbonfasern	7
2.2	Elektrochemische Oberflächenbehandlung von Carbonfasern	10
2.3	Beschlichtung	15
2.4	Carbonfaser-Matrix-Wechselwirkung - Haftungsmechanismen	16
2.5	Carbonfaser-Matrix-Interphase	17
2.6	Reaktionen an der Grenzschicht von Carbonfaser, Schlichte und Harz	19
3	Analysemethoden	22
3.1	Elektrochemische Methoden	22
3.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	24
3.3	Rasterkraftmikroskopie	30
3.4	Soxhlet-Extraktion	31
3.5	Epoxid-Equivalent-Weight Titration	31
3.6	Mechanische Prüfungen zur Bewertung der Faser-Matrix-Anbindung	32
4	Experimentelle Versuchsumgebung	37
4.1	Elektrochemische Zelle	37
4.2	Aktivierungszelle	38
4.3	Faserbehandlungsanlage - Pilotanlage	38
4.4	Wickelanlage und Probekörperherstellung	40
5	Elektrochemische Aktivierung der Carbonfasern	44
5.1	Referenzsysteme	44
5.1.1	Chemische Charakterisierung des Referenzsystems	44
5.2	Elektrochemische Untersuchung der Carbonfaser	49
5.2.1	Identifikation der Oxidationspotentiale mittels Cyclovoltammetrie	49
5.2.2	Chronoamperometriemessungen zur Identifikation der Oberflächenreaktionen	52

5.3	Parameterstudie beim statischen Aktivierungsprozess der Carbonfaser	56
5.3.1	Parametervergleich der drei elektrochemischen Behandlungssysteme.....	56
5.3.2	Einfluss von Verweildauer und Systemspannung auf die Carbonfaseroberfläche	58
5.3.3	Bildung der funktionellen Gruppen bei der elektrochemischen Aktivierung	61
5.4	Carbonfaseraktivierung im kontinuierlichen Prozess.....	67
5.4.1	Parametervergleich für die Aktivierungsreihen im kontinuierlichen Prozess.....	67
5.4.2	Aktivierungsreihen im kontinuierlichen Prozess.....	68
5.4.3	Abgleich des statischen und kontinuierlichen Aktivierungsprozess	75
5.4.4	Bewertung des Einflusses des kontinuierlichen Aktivierungsprozesses	77
5.4.4.1	Homogenes Spannungsprofil beim kontinuierlichen Aktivierungsprozess.....	77
5.4.4.2	Stationäre Aktivierung beim kontinuierlichen Aktivierungsprozess	79
5.5	Statistische Vollerhebung des kontinuierlichen Aktivierungsprozesses.....	83
5.5.1	Statistische Versuchsplanung – Design of Experiment	83
5.5.2	Definition des Parameterraums für die statistische Vollerhebung.....	85
5.5.3	Stellgrößen und Wechselwirkungen im kontinuierlichen Aktivierungsprozess.....	87
5.5.4	Validierung der statistischen Erhebung	93
5.6	Ermittlung der Aktivierungsparameter für die Carbonfasersets.....	96
5.6.1	Statistische Ermittlung der Aktivierungsparameter für die Carbonfasersets	96
5.6.2	Chemische Oberflächenzusammensetzung der Carbonfasersets.....	97
5.6.3	Topographie der Carbonfaseroberfläche	98
6	Faser-Schlichte-Wechselwirkung.....	100
6.1	Chemische Charakterisierung des Schlichtesysteme	100
6.1.1	Reaktivität und Größenverteilung der Schlichtemoleküle	100
6.1.2	Chemische Charakterisierung der beschichteten Carbonfaser.....	103
6.2	Analysekette zur Bewertung des Reaktionspfads der Schlichte	106
6.2.1	Thermische Entschlichtung der Carbonfaser	106
6.2.2	Nasschemische Extraktion der Schlichte von der Carbonfaseroberfläche.....	107
6.2.3	Bestimmung der Restreaktivität der extrahierten Carbonfaser	110
7	Mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs	113

7.1	Einfluss von Aktivierung und Schlichte auf den Querkzugwert	113
7.2	Einfluss der Aktivierung auf die Eigenschaften der Carbonfaser im Längszug.....	117
7.3	Schlichtediffusion während der Harz imprägnierung	118
8	Aktivierung mittels saurem Elektrolyten	120
8.1	Einfluss der sauren Aktivierung auf die Carbonfaseroberfläche.....	120
8.2	Saure Aktivierung der Carbonfaser im kontinuierlichen Aktivierungsprozess.....	122
8.3	Chemische Oberflächensatzsetzung der saueraktivierten Carbonfasern.....	123
8.4	Einfluss der sauren Aktivierung auf den Querkzugwert.....	124
9	Zusammenfassung und Ausblick	126
10	<i>Literaturverzeichnis.....</i>	<i>130</i>
12	<i>Danksagung.....</i>	<i>140</i>
13	<i>Anhang</i>	<i>142</i>

1 Motivation

In den letzten Jahren hat sich der Fokus der Materialwissenschaften nicht mehr nur auf die klassischen Werkstoffe wie Metalle, Kunststoffe oder Keramiken gerichtet, sondern auch auf eine noch vergleichsweise junge, vielversprechende Gruppe, nämlich die Gruppe der Verbundwerkstoffe. Der Verbundwerkstoff ist ein Werkstoff, der sich aus zwei oder mehr Komponenten zusammensetzt und andere Werkstoffeigenschaften besitzt als seine einzelnen Komponenten. Die Evolution bestätigt, dass dieses Konzept durchaus seine Reize hat. In der Natur kommen für Strukturwerkstoffe fast ausschließlich Faserverbundwerkstoffe zum Einsatz, wie bei Bäumen, Knochen oder dem Außenskelett der Arthropoden (Krebse, Spinnen und Insekten). (1) Dem Vorbild der Natur folgend, wird in der Technik dabei eine steife Komponente in eine weichere, umschließende Matrix eingebettet. Carbonfasern sind fest, steif und extrem leicht, was sie als steife Komponente im Verbundwerkstoff für eine ganze Reihe von Applikationen besonders interessant macht (2): für die Luft- und Raumfahrt (3), den Automobilbau (4), die Schifffahrt (5) und den Leistungssport (6).

Diese Werkstoffklasse bietet, wegen ihres geringen Alters, ein enormes Entwicklungspotential. Neben den Eigenschaften der Einzelkomponenten, der Carbonfasern als Verstärkungskomponente, der Schlichte als Verarbeitungshilfsmittel an der Grenzfläche und dem Harzsystem als einbettende Komponente, ist auch die Interaktion der drei Komponenten für die mechanischen Eigenschaften des Verbundes enorm wichtig. (7) Die berechnete mechanische Performance des carbonfaserverstärkten Kunststoffes (CFK) wird bei der tatsächlichen mechanischen Beanspruchung des Bauteils meist nicht erzielt. Zum Teil kann dies der mangelnden Wechselwirkung der drei Systeme zugeschrieben werden. (8) Neben der mechanischen Verzahnung der Komponenten an der Grenzfläche ist dabei die Möglichkeit zur Ausbildung von chemischen oder physikalischen Bindungen essentiell. (7) (9)

Bei der Verwendung einer epoxidbasierten Polymermatrix dienen vor allem die Aktivierung der Carbonfaseroberfläche und die Polymerschlichte als Stellhebel zur chemischen Optimierung der Grenzfläche und damit der Verbesserung der Anbindung. Bei der Aktivierung kommt zumeist die elektrochemische Aktivierung für industriell hergestellte Carbonfasern zum Einsatz. Sie dient der Erzeugung von zumeist sauerstoffhaltigen Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche. Diese funktionellen Gruppen erfüllen zwei Aufgaben. Sie sollen zum einen eine gute Benetzbarkeit der Carbonfaser mit der Schlichte gewährleisten und zum anderen die Möglichkeit besitzen, eine kovalente oder physikalische Bindung mit der Schlichte einzugehen. Aus der Literatur ist bekannt, dass eine höhere Aktivierung die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes bis zu einem gewissen Grad verbessert. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Optimierung der Aktivierung der Carbonfaseroberfläche genauer beleuchtet werden. Zunächst einmal soll die elektrochemische Aktivierung im statischen Prozess betrachtet werden und das physikalische Limit der Oberflächenaktivierung sowie die Variation der funktionellen Gruppen genauer untersucht werden. Zudem sollen die Stellhebel bei der elektrochemischen Aktivierung im kontinuierlichen Prozess

untersucht werden und somit als Grundlage zur Optimierung der Serienproduktion dienen. Im letzten Schritt wird der Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung mit den mechanischen Kennwerten des finalen Verbundwerkstoffes korreliert.

In der Industrie kommen ausschließlich beschlichtete Carbonfasern zum Einsatz (9) , daher ist der chemisch-physikalische Einfluss der Schlichte genauso wichtig wie die chemische Aktivierung der Carbonfaseroberfläche. Die Schlichte ist ein Polymer, das zumeist aus einer wasserbasierten Dispersion auf die Carbonfaser appliziert und anschließend getrocknet wird. Im Falle einer epoxidbasierten Matrix kommen oft Epoxidschichten zum Einsatz, da somit eine gute chemische Verträglichkeit der zwei Komponenten gewährleistet ist. Die Schlichte besitzt drei Hauptaufgaben. Zunächst einmal dient sie als Schutz der Carbonfasern bei der mechanischen Belastung in den textilen Prozessen. Zweitens sind die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Schlichte maßgebend für das Benetzungsverhalten des Harzsystems und schließlich soll sie als Bindeglied zwischen Carbonfaser und Matrix fungieren. Zur Optimierung der Anbindung der Systeme an der Grenzfläche sind vor allem das Bindevermögen an der Carbonfaseroberfläche sowie die darauffolgende Anbindung an das Harzsystem von besonderer Bedeutung. Die Bereitschaft der Schlichte, eine kovalente oder physikalische Bindung mit der Carbonfaser einzugehen, soll im Rahmen der Arbeit zunächst experimentell auf der Carbonfaserebene untersucht werden. Des Weiteren interessiert, ob die an der Carbonfaser gebundene Schlichte eine Bindung mit dem Harzsystem eingeht. Nach der experimentellen Betrachtung auf der Mikroebene sollen diese Beobachtungen ebenfalls mit den mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes korreliert werden, um somit den Transfer von der Mikro- auf die Makroebene zu gewährleisten.

Im Anschluss sollen die zwei Einflussgrößen hinsichtlich ihres Potentials auf die Verbesserung der Faser-Matrix-Grenzfläche bewertet werden. Hierzu werden die zwei Stellhebel – Aktivierung und Schlichte - in einem Kreuzversuch kombiniert und anschließend quantifiziert. Somit generiert sich ein rundes Bild aus den experimentellen Modifikationen auf der Mikroebene der Carbonfaser und der resultierenden mechanischen Performance des Verbundwerkstoffes.

2 Stand der Technik

In der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus auf der Untersuchung von carbonfaserverstärkten Verbundwerkstoffen mit Epoxidharzmatrix. Neben den Prozessschritten der elektrochemischen Aktivierung und der Beschichtung unter seriennahen Bedingungen soll auch der Verbundwerkstoff selber in dieser Arbeit untersucht werden. Die einführenden Kapitel sollen einen Überblick über den aktuellen Stand der Technik der hier untersuchten Systeme geben sowie die verwendeten Analysemethoden und Anlagen beschreiben.

2.1 Herstellung und Struktur von Polyacrylnitril basierten Carbonfasern

Im Allgemeinen spricht man von Carbonfasern, wenn diese mindestens einen Massenanteil von 92% Kohlenstoff besitzen. Carbonfasern kann man aus chemisch unterschiedlichen Polymeren herstellen. Zu den drei gebräuchlichsten Materialien zählen Polyacrylnitril (PAN), Pech und Cellulose. (10) (11) Da die Carbonfasern auf PAN-Basis die höchsten Festigkeitswerte erreichen, wird dieser Precursor überwiegend in der industriellen Fertigung verwendet. Weitere Vorteile dieses Materials sind die hohe Kohlenstoffausbeute und der vergleichsweise niedrige Preis. (8) Je nach Hersteller und Anwendung werden unterschiedlich viele Einzelfilamente (Einzelfasern) zu einem Carbonfaserroving zusammengeführt. In dieser Arbeit werden 50 k Carbonfaserrovinge verwendet. Dies entspricht einem Carbonfaserroving von 50.000 Einzelfilamenten mit einem Einzelfilamentdurchmesser von 5-7 μm .

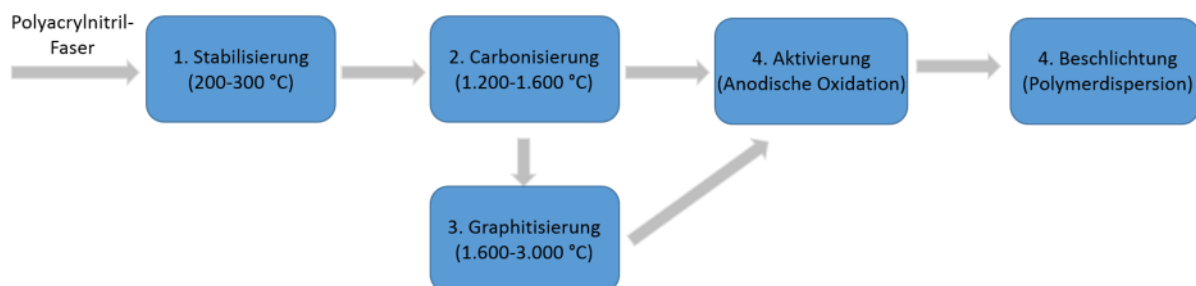


Abbildung 1: Die relevanten Prozessschritte bei der Herstellung PAN-basierter Carbonfasern. (9) (8)

In Abbildung 1 sind die verschiedenen Fertigungsschritte von der PAN-Faser (Precursor) bis zur fertigen Carbonfaser, wie sie in der Industrie zur Anwendung kommen, dargestellt. Zunächst werden die Acrylnitrilmonomere polymerisiert und erhalten in einem Spinnprozess die gewünschte Faserform. (8) (9)

1. Die weiße Polyacrylnitril-Precursorfaser wird durch thermische Behandlungsschritte oxidiert beziehungsweise **stabilisiert**. Durch den kontrollierten Temperatureinfluss an Luft zwischen 200 – 300 °C kommt es zur Vernetzung des thermoplastischen Polyacrylnitrils. Es zyklisiert, wie in Abbildung 2 dargestellt. (8) (9) (12) Die Faser wird dabei in eine stabilisierte Form überführt, welche bei der darauffolgenden Temperaturbehandlung, der Carbonisierung, ein Schmelzen

oder Fusionieren der einzelnen Fasern (Einzelfilamente) verhindert. Die genaue Aufschlüsselung der chemischen Reaktionen ist Gegenstand der aktuellen Forschung, die dargestellte Variante ist nur eine der aktuell diskutierten. (9) (13)

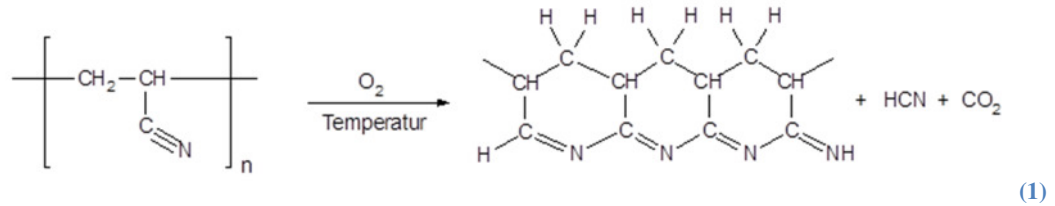


Abbildung 2: Reaktion des Polyacrylnitrils während der Oxidation und der Zyklisierung. (8)

2. Im **Carbonisierungssofen** wird die Temperaturbelastung entsprechend der späteren Anwendung der Faser gewählt. Für hochfeste Carbonfasern, zu denen die HT = High Tensile, HS = High Strength und IM = Intermediate-Modulus Carbonfasern zählen, liegt die Carbonisierungstemperatur im Bereich zwischen 1.200 und 1.600 °C. Hochfeste Carbonfasern sind Gegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit. Die Hochtemperaturbehandlung ist für die Verflüchtigung der Heteroatome, hier vor allem für den Stickstoff, des Polymers zuständig. Dieser Prozessschritt findet unter Schutzgasatmosphäre statt. Abbildung 3 zeigt schematisch den Carbonisierungsprozess anhand der zunehmenden Vergrößerung des graphitischen Gitters und der Entstehung unterschiedlicher Gase. (14) In Abhängigkeit der bei den unterschiedlichen Carbonisierungstemperaturen entstehenden Gase sind Hypothesen bezüglich der chemischen Prozesse und Mechanismen postuliert worden. (15)

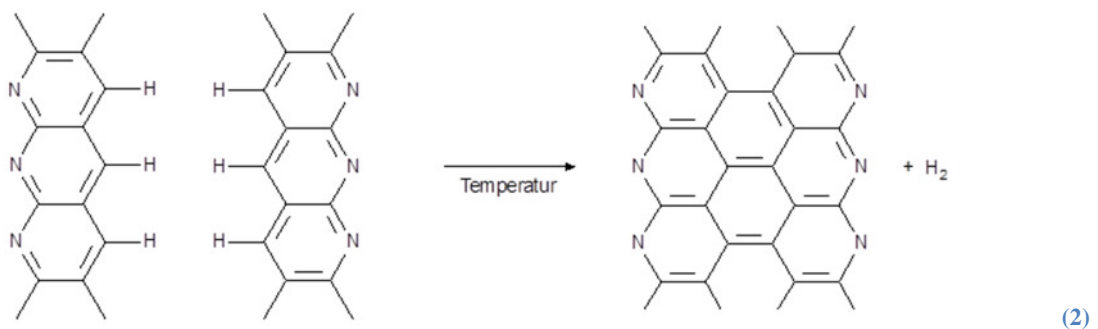


Abbildung 3: Carbonisierungsprozess des stabilisierten Polymers bei der Carbonfaserherstellung. (8) (9)

3. Für eine optionale **Graphitisierung** der Carbonfaser zu hochmoduligen Carbonfasern ist ein zusätzlicher Hochtemperaturprozess nötig. Eine Behandlung im Temperaturbereich von 1.600 – 1.800°C ergibt hochmodulige Carbonfasern und bei 1.800°C bis 3.000°C in Argonatmosphäre hochmodulige Graphitfasern. (16) (17) Die Temperaturen und die Verweildauer im Carbonisierungs- und Graphitisierungsprozess sind entscheidend für die spätere mechanische Performance der Carbonfaser. In Abbildung 4 und Abbildung 5 sind die mechanischen Eigenschaften der Carbonfaser in Abhängigkeit der Behandlungstemperatur dargestellt. (9)

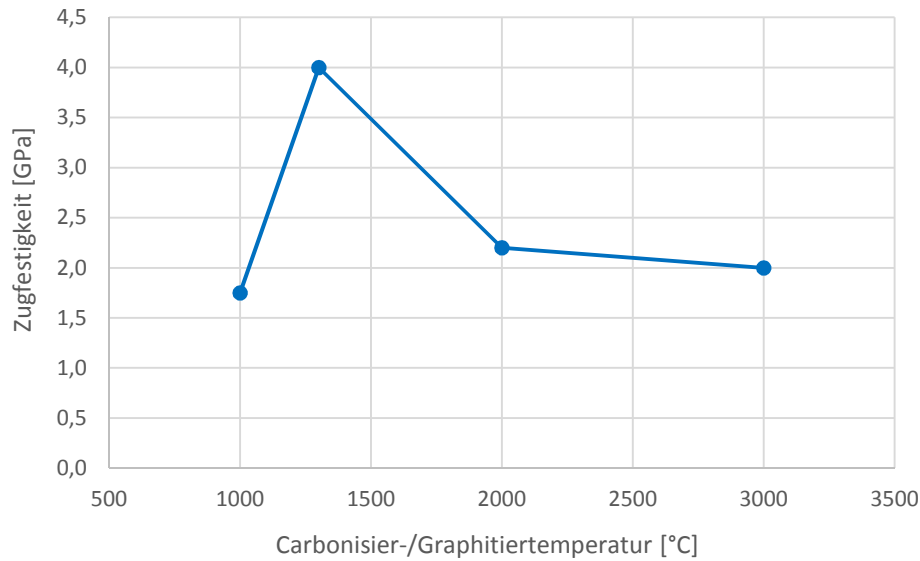


Abbildung 4: Abhängigkeit der Zugfestigkeit, von Carbonfasern auf Polyacrilnitrilbasis, von der Behandlungstemperatur. (8)

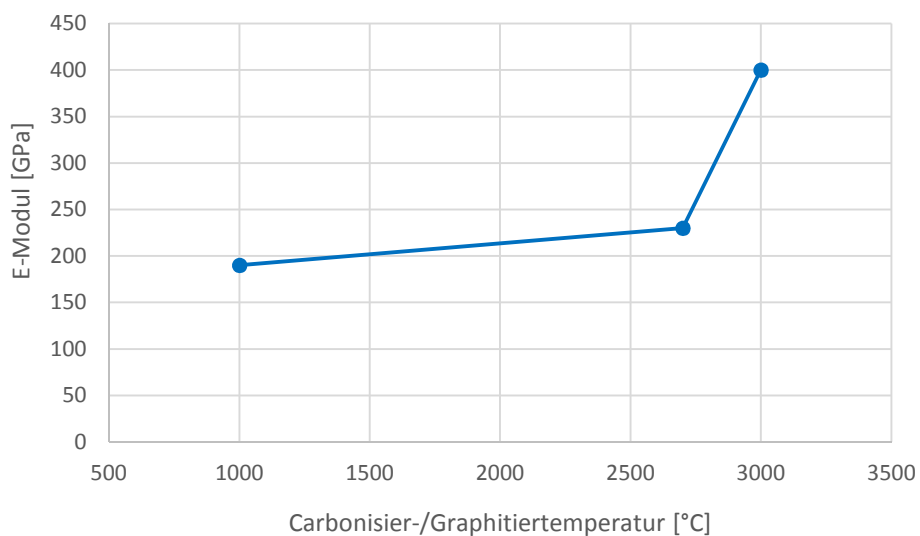


Abbildung 5: Abhängigkeit des E-Moduls, von Carbonfasern auf Polyacrilnitrilbasis, von der Behandlungstemperatur. (8)

4. Es folgt anschließend die **Oberflächenaktivierung** der Carbonfaser, hier die anodische Oxidation, und
5. abschließend wird die Carbonfaser **beschichtet**. Die genaueren Erläuterungen zu den Prozessschritten 4 und 5 folgen in den Kapiteln 2.2 und 2.3.

Auf atomarer Ebene ist die Gitterstruktur der Carbonfaser ähnlich der von Graphit. Im Graphit sind mehrere Graphenlagen übereinander gestapelt und werden in z-Richtung einzig und allein durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten. Sie sind deswegen leicht zueinander verschiebbar,

während Graphit in x-/y-Richtung einen ausgezeichneten Elastizitätsmodul (E-Modul) aufweist. Wegen des anisotropen Aufbaus des Graphits lassen sich seine Oberflächen in zwei Kategorien aufteilen, die unreaktive basal Ebene (glatte Oberfläche) und die reaktivere prismatische Ebene (Kante) (siehe hierzu Abbildung 6 links).

Durch zufälliges Drehen, Falten, Spalten, Verkanten, Verzweigen und Verketten der Gitterstruktur beim Carbonfaserherstellungsprozess resultiert die sogenannte turbostratische Carbonfaserstruktur, schematisch dargestellt in Abbildung 6 Mitte. Durch diese Inhomogenität kommt es zu einer erhöhten Festigkeit zwischen den Basalebene der Carbonfaser und einer deutlich erhöhten Reaktivität der Carbonfaseroberfläche im Vergleich zu Graphit. Zudem erhöht die strukturelle Heterogenität den Abstand zwischen den Gitterebenen im Vergleich zum Graphit (Abbildung 6 rechts). (18) (19)



Abbildung 6: Links: Gitterstruktur von Graphit. Mitte: Schematische Darstellung der turbostratischen Struktur der Carbonfaser. Rechts: Gitterstruktur einer Carbonfasern. (9)

2.2 Elektrochemische Oberflächenbehandlung von Carbonfasern

Nach der Carbonisierung, wahlweise der Graphitisierung, wird die Carbonfaseroberfläche aktiviert, wie bereits in Kapitel 2.1 (Seite 7) erwähnt. Im industriellen Maßstab wird zumeist die elektrochemische Oxidation verwendet, da dieses Verfahren den Vorteil bietet, dass es platzsparend und einfach anwendbar ist und wenige Abfallprodukte erzeugt. (9) Andere Verfahren sind zum Beispiel die Plasmabehandlung (20), die nasschemische (21) oder die thermische Oxidation (22) der Carbonfaser. Die Oberflächenaktivierung der Carbonfaser dient dazu, auf der zunächst relativ unpolaren Carbonfaseroberfläche polare Gruppen zu erzeugen, um damit eine gute Benetzbarkeit gegenüber der Schlichte beziehungsweise dem Harz zu gewährleisten. Nicht aktivierte Carbonfasern besitzen ca. 1-2 at% Sauerstoff und 1-3 at% Stickstoff auf der Oberfläche, während industriell aktivierte Carbonfasern rund 6-8 at% Sauerstoff und 2-4 at% Stickstoff auf der Oberfläche aufweisen. (9) (23) Durch die Variation der Parameter bei der elektrochemischen Oxidation kann der Sauerstoffabsolutgehalt allerdings maßgeblich beeinflusst werden. (23) (24) (25) (26) Dies ist von großer Bedeutung, da der

Sauerstoffanteil auf der Carbonfaseroberfläche essentiell für die Möglichkeit der kovalenten Bindungsbildung zwischen Carbonfaser, Schlichte und Matrix ist. In bisherigen Untersuchungen konnte bereits gezeigt werden, dass dieser Aspekt in Bezug auf die Faser-Matrix-Wechselwirkung eine maßgebliche Rolle spielt. (27) (28) (29) (30) (31) (32)

Bei der elektrochemischen Aktivierung der Carbonfaseroberfläche wird der Carbonfaseroving in einem Elektrolytbad über eine Kathode (Graphitblock) geführt. Der Carbonfaseroving selber wird als Anode verwendet und ist über zwei Graphitrollen außerhalb des Elektrolytbad kontaktiert. Somit kann eine elektrische Spannung zwischen Graphitkathode und Carbonfaseranode appliziert werden. Eine schematische Abbildung der elektrochemischen Aktivierung der Carbonfaser im Elektrolytbad ist in Abbildung 7 dargestellt. Ein Elektrolyt ist eine chemische Verbindung, die in einer Flüssigkeit, in diesem Fall destilliertem Wasser, in Ionen dissoziiert. Diese bewegen sich durch das Anlegen eines elektrischen Potentials gerichtet im Elektrolytbad. (33) Durch die Dissoziation des Wassers und das anliegende Potential an den Elektroden kommt es zur Erzeugung von sauerstoffhaltigen Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche oder zur Reaktion der erzeugten funktionellen Gruppen mit den im Elektrolytbad vorhandenen Molekülen. Die elektrochemische Aktivierung der Carbonfaser ist ein Zusammenspiel von chemischen und elektrochemischen Reaktionen an der Carbonfaseroberfläche. (9) (34)

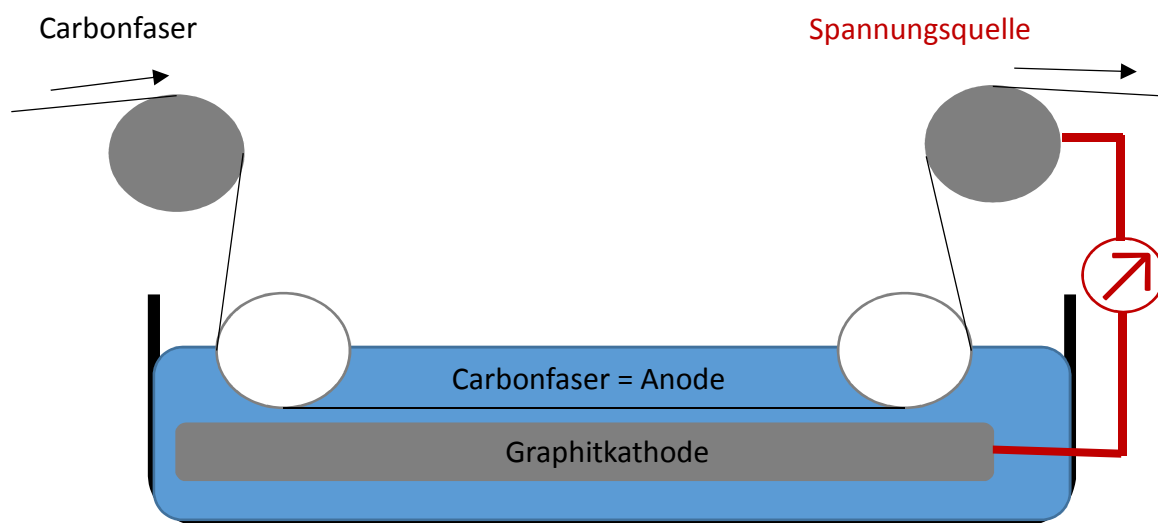


Abbildung 7: Schematische Darstellung eines Elektrolytbad für die elektrochemische Oxidation der Carbonfaser. (9)

Einen Überblick über die ablaufenden chemischen und elektrochemischen Reaktionen an der Carbonfaseroberfläche bietet Ref. (34), bei der die Grenzflächenreaktionen bei der elektrochemischen Aktivierung an Glassy Carbon untersucht wurden. Glassy Carbon ist ebenfalls eine kohlenstoffreiche Verbindung die unter anderem auch graphitische Eigenschaften besitzt. Durch die Elektrolyse von Wasser entstehen reaktive Sauerstoffspezies [O] in der Umgebung der Anodenoberfläche, die mit dem Graphitgitter reagieren, wie in Abbildung 8 dargestellt. Die gebildeten sauerstoffhaltigen Gruppen

können dann durch chemische und/oder elektrochemische Reaktionen weiter oxidiert werden und durchlaufen dabei die unterschiedlichen Oxidationsstufen des Sauerstoffs im Verbund mit Kohlenstoff, bis hin zur Abspaltung von Kohlenstoffdioxid (Abbildung 8). Die Klärung der genauen Reaktionsmechanismen gestaltet sich als relativ komplex, da es praktisch nicht möglich ist, die unterschiedlichen Reaktionen voneinander zu separieren. (34)

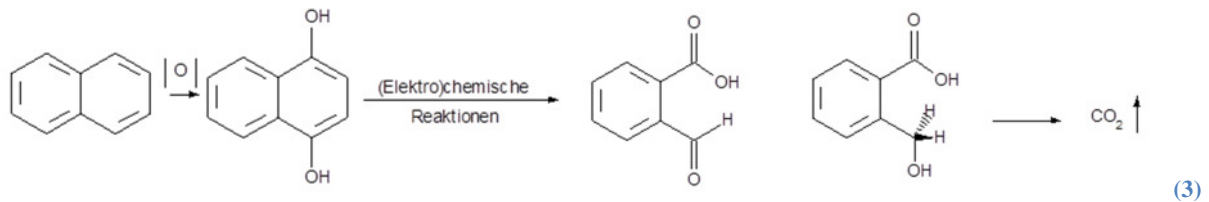


Abbildung 8: Mögliche chemische und elektrochemische Reaktionen an der Carbonfaseroberfläche, abgeleitet von den Grenzflächenreaktionen bei der elektrochemischen Aktivierung von Glassy Carbon Elektroden in Ammoniumhydrogencarbonat. (34)

Abbildung 9 zeigt mögliche sauerstoffhaltige Gruppen, wie zum Beispiel Hydroxyl-, Carbonyl- und Carboxylgruppen, die durch die elektrochemische Aktivierung der Carbonfaser, am Ende der Basalebenen, an Defektstellen oder durch Aufbrechen des graphitischen Gitters auf der Oberfläche generiert werden können. Die Oxidationsstufen der funktionellen Gruppen sind ebenfalls angegeben. (35)

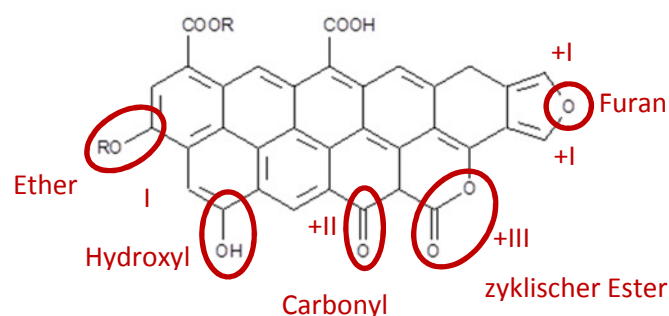
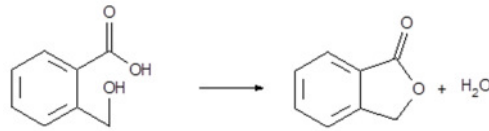


Abbildung 9: Sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche. (35) (36)

Die Menge und Art der an der Carbonfaseroberfläche gebildeten funktionellen Gruppen ist abhängig von den applizierten Parametern beim anodischen Oxidationsprozess. Die Erzeugung der funktionellen Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche unterliegt allerdings einem physikalischen Limit. Mit der oxidativen Behandlung der Carbonfaser lassen sich bis zu einem gewissen Grad zusätzliche Gruppen generieren. Die Menge an neu gebildeten funktionellen Gruppen an der Carbonfaseroberfläche egalisiert sich allerdings ab einem gewissen Punkt entweder durch einen Abtrag der Graphitschichten oder der Verflüchtigung in Form von Gasen, wie Kohlenstoffdioxid oder Sauerstoff. (37) (14) (38) Wenn bereits eine hohe Anzahl funktioneller Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche gebildet ist, besteht auch die Möglichkeit einer Zyklisierung der benachbarten funktionellen Gruppen, was zum Beispiel zur Bildung von Lactonen führt, wie in Abbildung 10 dargestellt.

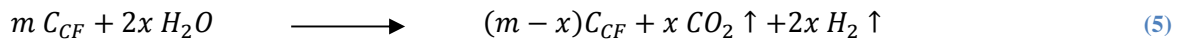


(4)

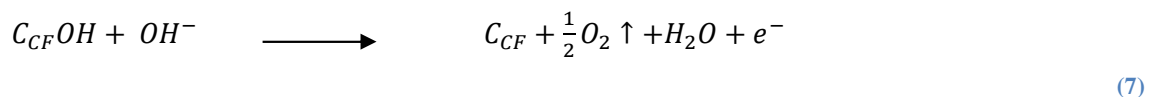
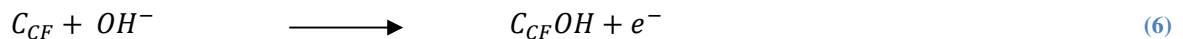
Abbildung 10: Zyklisierungsreaktion an der Carbonfaseroberfläche von einer Hydroxyl- und Carboxylgruppen zu einem Lacton. (39)

Außer dem elektrischen Potential können eine Vielzahl weiterer Parameter, wie die Verweildauer der Carbonfaser im Aktivierungsbad, die Abmaße des Elektrolytbades bzw. der Kathode, die Konzentration des Elektrolyten und der Elektrolyt variiert werden. Neben unterschiedlichen Ammoniumsalzen, den im industriellen Maßstab am häufigsten verwendeten Elektrolyten, sind Säuren wie Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure sowie starke Basen wie Natriumhydroxid bereits hinsichtlich ihres Effektes auf die Aktivierung der Carbonfaser untersucht worden. (23) (24) (39) Auffällig ist die pH-Wert abhängige Gasentwicklung beim Aktivierungsprozess. Die Kohlenstoffdioxidentwicklung im sauren beziehungsweise neutralen Medium ist in der Reaktionsgleichung (5) gezeigt. Die der Sauerstoffbildung zugrunde liegenden Reaktionen im basischen Medium sind aus Reaktionsgleichungen (6) und (7) zu entnehmen. Zudem wurde beobachtet, dass durch die Verwendung eines sauren Elektrolyten verhältnismäßig mehr Carboxylgruppen auf der Carbonfaseroberfläche erzeugt werden als bei der Aktivierung im basischen Medium. (24) (34) (40) (41)

Im sauren und neutralen Medium:



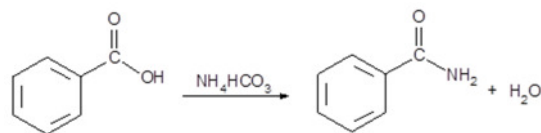
Im basischen Medium:



Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich zwei Elektrolyte zum Einsatz kommen, als basischer Vertreter das Ammoniumhydrogencarbonat und als saures Pendant die Schwefelsäure.

Während die Zuordnung der sauerstoffhaltigen Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche in der einschlägigen Literatur einheitlich gehalten ist, ist die Diskussion hinsichtlich des auf der Oberfläche befindlichen Stickstoffs kontrovers. (42) Dies liegt daran, dass die Entwicklung des Stickstoffs auf der Carbonfaseroberfläche wesentlich stärker abhängig vom verwendeten Aktivierungsmedium ist als bei der Bildung der sauerstoffhaltigen Gruppen. Zunächst einmal ist zu sagen, dass bei der elektrochemischen Aktivierung der Anstieg des Stickstoffsignals immer signifikant geringer ausfällt als der des Sauerstoffsignals. Ein Teil des auf der Carbonfaseroberfläche detektierten Stickstoffs stammt zudem, auch nach der Aktivierung, vom PAN-Precursor. Dieser liegt als heterozyklische

Stickstoffverbindung vor, wie zum Beispiel in Form von Pyridinen, Pyrrol oder Pyridon. (43) (44) (45) In der Literatur wurde anhand eines Tiefenprofils einer (schwach) mit Ammoniumhydrogencarbonat aktivierten Carbonfaser gezeigt, dass das Stickstoffsignal in Abhängigkeit der Eindringtiefe homogen ist, während der Sauerstoff exponentiell sinkt. Diese Tatsache spricht für einen intrinsischen Ursprung des Stickstoffsignals bei der elektrochemisch aktivierten Carbonfaser in Ammoniumhydrogencarbonat. (35) Dieselbe Studie befasste sich mit der Entwicklung des Stickstoffsignals der Carbonfaseroberfläche mit steigender elektrochemischen Aktivierung in Ammoniumhydrogencarbonat. Durch die Kombination verschiedener oberflächensensitiver Analysemethoden konnte gezeigt werden, dass die Zunahme des Stickstoffsignals um 2 at% hauptsächlich auf die Bildung von Amiden an der Carbonfaseroberfläche zurückzuführen ist. Die Ammoniumionen der Elektrolytlösung bilden mit den Carboxylgruppen auf der Carbonfaseroberfläche unter Wasserabspaltung ein Amid aus, nach der in Abbildung 11 dargestellten Reaktionsgleichung. (9) (45) (46)



(8)

Abbildung 11: Reaktion einer Carboxylgruppe auf der Carbonfaseroberfläche mit dem Ammoniumion des gelösten Ammoniumhydrogencarbonats (Elektrolyt). (39)

In der Abbildung 12 sind mögliche stickstoffhaltige funktionelle Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche dargestellt. Zum einen die zyklischen Verbindungen, wie das Pyrrol, das Pyridin, die zwei tautomeren Formen des Pyridons (rot gekennzeichnet) und der graphitische Stickstoff (orange gekennzeichnet) und zum anderen kann es durch die Reaktion mit den Ammoniumionen oder dem Ammoniak im Elektrolytbad zur Bildung von Aminen, Iminen, Amiden und Imiden auf der Carbonfaseroberfläche kommen (blau gekennzeichnet). Sie werden auch als freie Stickstoffverbindungen bezeichnet, da sie nicht im zugrundeliegenden graphitischen Gitter gebunden und somit für chemische Reaktionen frei zugänglich sind. Die Reaktion der sauerstoffhaltigen und stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche mit der epoxidbasierten Schlichte und dem aminbasierten Härter sind im Kapitel 2.6 diskutiert.

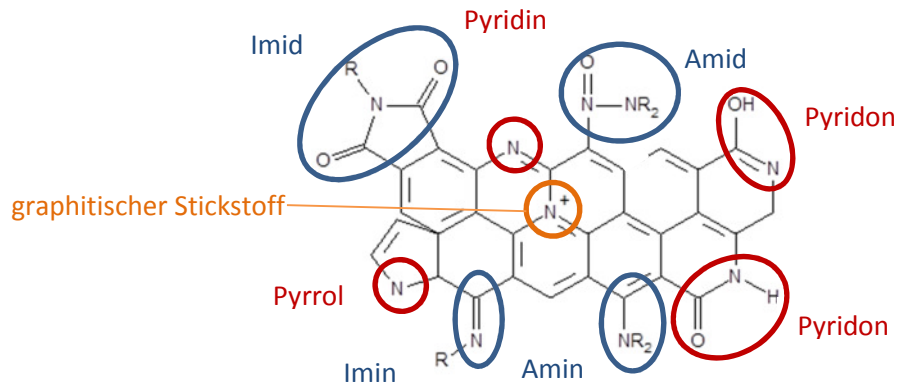
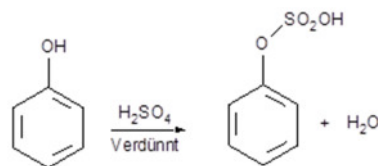


Abbildung 12: Mögliche stickstoffhaltige funktionelle Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche. (35) (45) (43) (44)

Bei der Verwendung von Schwefelsäure als Elektrolyt kann es zur elektrolytspezifischen Ausbildung von Sulfonatverbindungen an der Carbonfaseroberfläche, entsprechend der in der Formel (9) dargestellten Reaktionsgleichung, kommen. (39)



(9)

Abbildung 13: Reaktion der Carbonfaseroberfläche mit verdünnter Schwefelsäure (Elektrolyt). (39)

2.3 Beschlichtung

Um die Carbonfaser nach der elektrochemischen Oxidation zu reinigen, folgt ein Waschprozess. Primär dient er dem Abwaschen von abgelösten Carbonfaserfragmenten. Nach dem Waschen wird der Carbonfaseroving getrocknet und durch ein Schlichtebad geführt, das mit einer Polymerlösung bzw. -dispersion befüllt ist, der sogenannten Schlichte. In Abbildung 14 sind diese Schritte schematisch dargestellt. Als Schlichte wird ein Polymersystem verwendet, das eine gute chemische Verträglichkeit gegenüber dem Harzsystem aufweist. Daher kommen bei der Verwendung von Epoxidharzen auch meist Epoxidschichten zum Einsatz, wie auch im Rahmen dieser Arbeit. Optimalerweise wird die Schlichte so auf die Carbonfaser appliziert, dass sie jedes einzelne Filament wie ein Schutzfilm umgibt. Die Schlichte modifiziert die Oberflächeneigenschaften der Carbonfaser. Die chemische Zusammensetzung der Schlichte, der Schlichtegehalt und die Schlichteverteilung im Carbonfaseroving sind von zentraler Bedeutung für eine gute Handhabbarkeit der Carbonfaser in den Folgeprozessen (z.B. ausreichender Towzusammenhalt, kein Verkleben mit den Anlagen), ein gutes Benetzungsverhalten gegenüber der Carbonfaseroberfläche und dem Harzsystem, sowie die Erzeugung einer starken chemischen und/oder physikalischen Wechselwirkung zwischen Carbonfaser und Harz. Daher kommen in industriellen Anwendungen auch ausschließlich beschlichtete Carbonfasern zum Einsatz. (9) Abbildung 14 zeigt schematisch die Tränkung des Carbonfaseroving in der Schlichtedispersion, gefolgt von einer Abquetschung mit definiertem Druck. Die Abquetschung hält

zum einen überschüssige Schlichte zurück und gewährleistet zum anderen eine bessere Verteilung der Schlichte im Carbonfaserroving. Nach der Beschichtung aus der wässrigen Lösung wird der Carbonfaserroving getrocknet und auf einer Spulenhülse aufgewickelt.

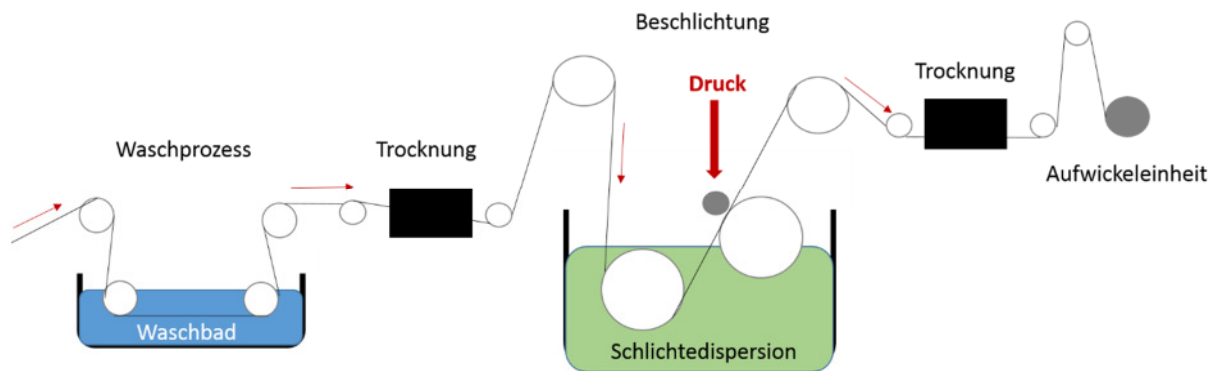


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Wasch-, Trocknungs-, Beschichtungs- und Aufwickelprozesses nach der Aktivierung der Carbonfaser im Elektrolytbad. (9)

Aktuelle Studien haben gezeigt, dass Epoxidschichten sich positiv auf die Faser-Matrix-Haftung im Vergleich mit rein aktivierten Carbonfasern ohne Schlichte auswirken. (9) (14) (29) (47) Auch andere Polymersysteme, wie zum Beispiel Polyhydroxyether, Polyphenylenoxide, Polysulfone, Silane und Cyanamide, wurden in Kombination mit einer Epoxidmatrix bewertet. (14) Kommt es zu einer chemischen Inkompatibilität der Systeme, resultiert dies in einer Degradation der mechanischen Kennwerte. Zum Beispiel zeigte sich, dass Carbonfasern, die mit Polyimid- oder Polyurethan beschichtet wurden, keine Verbesserung der mechanischen Kennwerte des CFKs mit einem Epoxidharz zu Folge hatten, sondern die mechanischen Kennwerte senkten. (48) Weitere Verfahren zur Beschichtung der Carbonfaser sind die elektrolytische Abscheidung (49), die elektrolytische Polymerisation (50) oder die Plasmapolymersation. (51) Gemeinsam ist diesen Verfahren der Zweck, die Carbonfaser optimal auf die chemisch-physikalische Wechselwirkung mit dem Harzsystem vorzubereiten.

2.4 Carbonfaser-Matrix-Wechselwirkung - Haftungsmechanismen

Der Begriff Haftung beschreibt allumfassend die Interaktion zwischen Molekülen an der Grenzfläche von zwei Materialien. Unerlässlich für eine gute Haftung ist der direkte Kontakt beider Materialien auf Molekülebene. (52) Die Haftungsmechanismen, die bei der Carbonfaser-Polymer-Grenzfläche eine essentielle Rolle spielen, sind in Abbildung 15 dargestellt. Zu ihnen gehören die mechanische Verklammerung (links), die sekundären Bindungen (Mitte) und die chemische Bindung, auch kovalente Bindung genannt (rechts).

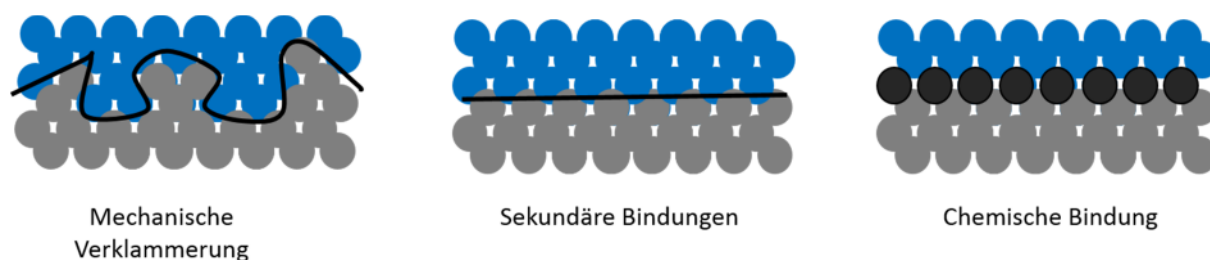


Abbildung 15: Haftungsmechanismen zwischen der Carbonfaser und der Matrix, mechanische Verklammerung (links), sekundäre Bindungen (Mitte) und chemische Bindung (rechts). (53)

Die PAN-basierte Carbonfaser besitzt von sich aus keine glatte Oberflächenstruktur, sondern, der Form und dem Herstellungsprozess geschuldet, eine Fibrillenstruktur mit Fibrillendurchmesser von etwa 100 nm. Bei einer guten Benetzung mit Schlichte und Harz ist daher immer der Effekt der mechanischen Verklammerung gegeben. Die hohe spezifische Oberfläche der Carbonfaser verstärkt zugleich die sogenannten schwachen (sekundären) Bindungsarten. Unter dieser Begrifflichkeit lassen sich die Van-der-Waals-Kräfte, die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und die Wasserstoffbrückenbindungen zusammenfassen. Die chemische Bindung kann allgemein unterschiedlich geartet sein. Zu den primären Bindungen gehören die metallische, ionische und kovalente Bindung. Im Kontext von Carbonfaser und Epoxidmatrix spielt nur die kovalente Bindung eine Rolle. In Tabelle 1 sind für die verschiedenen Bindungsarten typische Bindungsenergien gelistet. (54) (55) Energetisch betrachtet ist daher die kovalente Bindung, in Kombination mit der entsprechenden mechanischen Verzahnung, besonders erstrebenswert, um eine möglichst starke Wechselwirkung an der Grenzfläche zwischen Carbonfaser und Harz zu erzeugen. (56) (57) (58)

Tabelle 1: Art der Wechselwirkung und Bindungsenergie der unterschiedlichen Bindungstypen. (55) (54)

Bindung	Wechselwirkung	Typische Energie [kJ/mol]	Wechselwirkende Teilchen
Primäre	Ionisch	600 – 2000	Ionen
	Metallisch	100 – 1000	Metalle und ggf. Halbleiter
	Kovalent	100 - 950	Meist Nichtmetalle, Ausbildung eines Elektronenpaars durch zwei Atome
Sekundäre	Van-der-Waals Kräfte	0,1 - 10	Unpolare und schwach polare Molekülen
	Wasserstoffbrücken	2-30	N,O,F-Verbindungen mit einem gebundenem Wasserstoffatom
	Dipol-Dipol	2-30	Polare Moleküle

2.5 Carbonfaser-Matrix-Interphase

Um die soeben diskutierten Faser-Matrix-Wechselwirkung an der Grenzfläche zu erzielen, muss es während der Imprägnierung der beschichteten Carbonfasern mit dem Harzsystem zu einer guten

Durchmischung der drei Komponenten kommen. Für Glasfaserkomposite wurden die unterschiedlichen Ausprägungen der Interphasenformation durch Drzal et al. (59) diskutiert. Die drei wahrscheinlichsten Interaktionsmodelle der beschichteten Carbonfaser mit dem Harz während des Imprägnierprozesses sollen in diesem Kapitel genauer erläutert werden. Abhängig von unterschiedlichen Faktoren, wie zum Beispiel der chemischen Beschaffenheit der Schlichte und der Prozessparameter, kann eine vollständige, eine partielle oder keine Ablösung der Schlichte während der Imprägnierung mit dem Harzsystem stattfinden, schematisch in Abbildung 16 dargestellt.

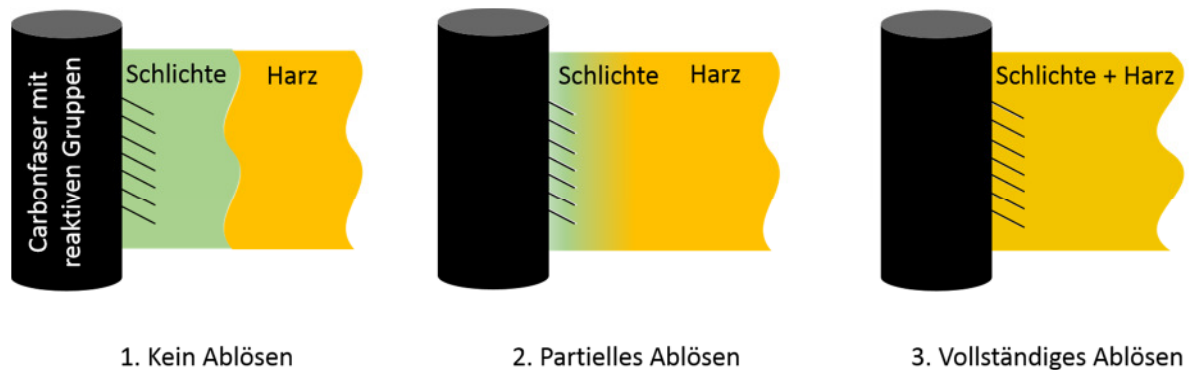


Abbildung 16: Interphasenbildung bei der Imprägnierung der beschichteten Carbonfaser mit dem Harzsystem beim nicht Lösen der Schlichte (links), partiellem Lösen (mittig) und vollständigem Lösen (rechts). (59)

Falls es zu keiner Ablösung der Schlichte durch das Harzsystem kommt, formiert sich ein Schichtaufbau an der Grenzfläche aus Schlichte und Harz. Was, für den im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Fall, zu einer Degradation der mechanischen Kennwerte führt. (60) Bei einer partiellen Durchmischung der Schlichte mit dem Harz kommt es zu einem Schlichtekonzentrationsgradient, ausgehend von der Carbonfaser, es kommt zu keiner vollständigen Vernetzung der Moleküle entlang der Interphase. (61) (62) Ist die Durchmischung der Schlichte mit dem Harzsystem sehr gut, kann es zu einer vollständigen Ablösung der Schlichte kommen. Abhängig von der Reaktionsfreudigkeit der Schlichte mit der Carbonfaseroberfläche sollten zwei Fälle betrachtet werden. Sind keine Schlichtemoleküle kovalent an der Carbonfaseroberfläche gebunden, würde dies bedeuten, dass das Harz eine kovalente Bindung mit der Carbonfaser eingehen kann. Haben die reaktiven Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche allerdings mit den reaktiven Gruppen der Schlichte reagiert, kommt es bei einer guten Durchmischung zur Freilegung der auf der Carbonfaseroberfläche kovalent gebundenen Schlichte. Folglich reagieren die kovalent gebundenen Schlichtemoleküle mit dem Harzsystem. Drzal et al. (59) beschreibt einen Mechanismus der darauf beruht, dass die verhältnismäßig kleinen Moleküle des Härter sich bei der Imprägnierung in die Schlichteschicht mischen. (63) (64) Dies würde einen vergleichbaren Effekt wie das vollständige Ablösen der Schlichte hervorrufen - ein vollständig vernetztes Polymersystem ausgehend von der Carbonfaseroberfläche.

2.6 Reaktionen an der Grenzschicht von Carbonfaser, Schlichte und Harz

Nachdem die unterschiedlichen physikalischen Prozesse an der Grenzfläche erläutert wurden, sollen in diesem Kapitel die chemischen Reaktionen an den Grenzflächen zwischen Carbonfaser, Schlichte und Harzsystem genauer diskutiert werden. Die Oberflächenfunktionalitäten auf der Carbonfaser können entsprechend ihrer Reaktivität gegenüber der Epoxidschlichte kategorisiert werden. Die Epoxide der Schlichte reagieren mit Nucleophilen, wie Hydroxylen und Aminen, unter der Aufspaltung des dreigliedrigen Kohlenstoffrings. (65) (66) Jedoch sind die Bedingungen im Realsystem meist weit weg von den kinetischen Bedingungen in idealer Reaktionsumgebung. Die Reaktionen können allerdings unter stark basischen oder sauren Bedingungen (67) und/oder bei hohen Temperaturen (68) katalysiert werden. Es wird angenommen, dass die Reaktionsraten der funktionellen Gruppen der Carbonfaseroberfläche mit der Epoxidgruppe in der Reihenfolge Amide < Imine < Hydroxyle < Carboxyle < Amine zunehmen. Carbonyle zeigen keinerlei Reaktivität gegenüber der Epoxidfunktionalität, genauso wenig wie die Ether- und Estergruppen. (69) Phenole zeigen die höchste Reaktivität der unterschiedlichen Hydroxylgruppen. Für die unterschiedlichen epoxidbasierten Schlichtesysteme wird angenommen, dass die Reaktionen mit den Hydroxylgruppen bei Temperaturen zwischen 150-180 °C einsetzen. (69) (70) Der Angriff des Nukleophils, in diesem Fall die Hydroxylgruppe, kann an beiden Kohlenstoffatomen der Epoxidgruppe erfolgen. Der nucleophile Angriff bevorzugt das weniger substituierte Kohlenstoffatom (geringere sterische Hinderung), die Reaktion wird als regioselektiv bezeichnet, wie in der Reaktionsgleichung (10) gezeigt. (69) Ist die Reaktion säurekatalysiert, findet die Ringöffnung am sterisch stärker gehinderten Kohlenstoffatom statt, (siehe Reaktionsgleichung (11)). (36) (69) In experimentellen Untersuchungen mit Modellmolekülen zeigte sich, dass in Gegenwart von Aminen, Carboxylen und/oder Pyridinen eine zusätzliche katalytische Wirkung auf die Reaktion der Hydroxyle mit den Epoxidgruppen beobachtet werden konnte. (35) (36)

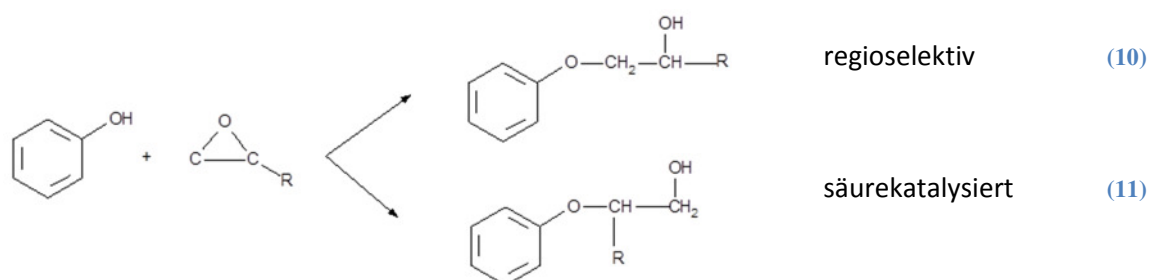


Abbildung 17: Reaktionen der Hydroxylgruppe (Carbonfaser) mit einer Epoxidgruppe (Schlichte oder Harz). (36) (69) Carboxylgruppen zeigen eine vergleichsweise schnelle Umsetzung mit der Epoxidgruppe zu einem Ester. Das Reaktionsschema für die säurekatalysierte und nicht-säurekatalysierte Reaktion ist in Abbildung 18 dargestellt. Es kommen dieselben Effekte zum Tragen wie beim nukleophilen Angriff der Hydroxylgruppen auf die Epoxidgruppe. (35) (36) (69)

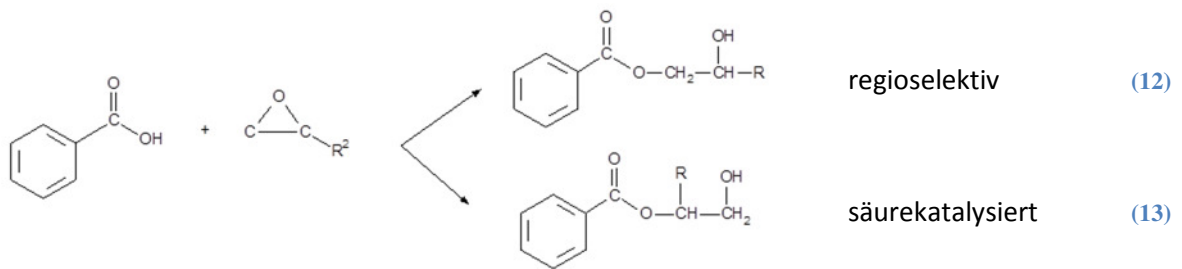


Abbildung 18: Reaktionen der Carboxylgruppe (Carbonfaser) mit einer Epoxidgruppe (Schlichte oder Harz). (36) (69)

Die schematische Reaktion der Amine mit den Epoxidgruppen ist aus Abbildung 19 zu entnehmen. Die Amine können entweder von der Carbonfaseroberfläche oder dem aminbasierten Härter im Harzsystem stammen. Vergleichende Studien, die sich mit der Reaktivität von primären und sekundären Aminen auseinander gesetzt haben, weisen primären Aminen ein bereitwilligeres Verhalten zur Reaktion mit Epoxiden nach. (71) (72) (73) (74) Die Konstante für die Reaktionsrate der Amine hängt vor allem von der Fähigkeit ab, als Elektronendonator zu fungieren, und von der Temperatur. (72)

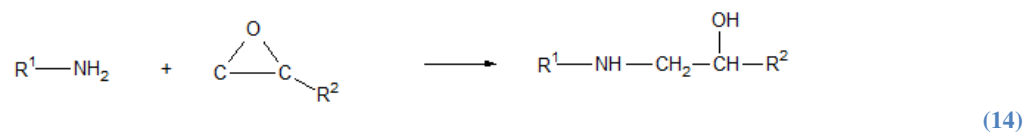


Abbildung 19: Reaktionen eines primären Amins (Carbonfaser oder Härter) mit einer Epoxidgruppe (Schlichte oder Harz). (36) (35)

Geht man davon aus, dass die Carbonfaseroberfläche von einer kovalent gebundenen Schlichteschicht vollständig bedeckt wird, wäre vornehmlich die Reaktion der freien Epoxidgruppen der Schlichte mit dem Aminhärter des Harzes zu beobachten, analog der Reaktion in Abbildung 19. Bei einer nicht vollständigen Abdeckung der Carbonfaseroberfläche durch die Schlichte könnten die chemisch zugänglichen Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche wiederum mit den Epoxidgruppen des Harzsystems reagieren oder mit den Amingruppen des Aminhärters. (75) Die Neigung der Oberflächenfunktionalitäten, mit den primären Aminen des Härters zu reagieren, steigt wie folgt: Ester < Carbonyl < Carboxyl. Die Reaktionsrate der Amine mit den Estergruppen ist verhältnismäßig klein. (35) In Abbildung 20 ist die Reaktion eines primären Amins mit einer Carboxylgruppe (16) und einer Carbonylgruppe (17) dargestellt.

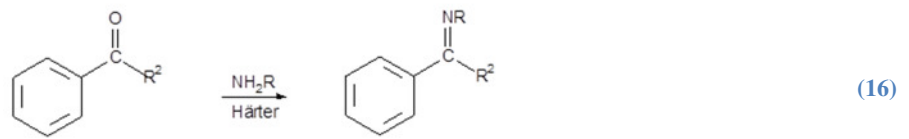
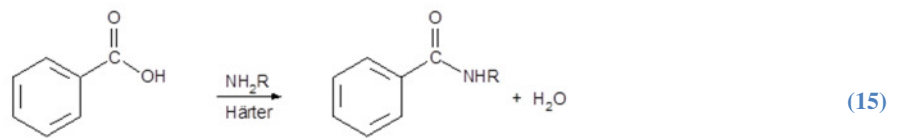


Abbildung 20: Reaktionen eines primären Amins (Härter) mit einer Carboxylgruppe der Carbonfaser (16) (35), und einer Carbonylgruppe der Carbonfaser (17) (35).

Auf Basis dieser Kenntnisse werden im Rahmen dieser Arbeit zunächst die unterschiedlichen Reaktionen und Wechselwirkungen an den Grenzflächen näher beleuchtet und anschließend deren Auswirkung auf den Verbundwerkstoff bewertet und quantifiziert.

3 Analysemethoden

Um ein möglichst vollständiges Bild bei der Charakterisierung der Carbonfaser beziehungsweise des Verbundwerkstoffes zu generieren und den Einfluss der einzelnen Prozessschritte in Abhängigkeit der anliegenden Parameter bewerten zu können, werden folgende analytischen Methoden im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

3.1 Elektrochemische Methoden

Zur Untersuchung der elektrochemischen Prozesse an Materialien, wie sie sich bei der elektrochemischen Aktivierung der Carbonfaser abspielen, kommen in der Elektrochemie Untersuchungsmethoden wie die Cyclovoltammetrie (CV) und Chronoamperometrie zum Einsatz. In der Literatur wurde die CV bereits zur Analyse der Carbonfaseraktivierung erprobt. Diese Analysemethode für sich allein erwies sich zur Identifikation der Reaktionen an der Grenzfläche der Carbonfaseroberfläche allerdings als nicht ausreichend. (76) Um die Vorgänge an der Grenzfläche der Carbonfaser tiefergehend betrachten zu können, wurden die Messungen mit Hilfe einer nachgeschalteten XPS-Analyse interpretiert. Ähnliche Ansätze wurden in der Literatur bereits bei der Identifikation der Grenzflächenreaktionen von Glassy Carbon während der elektrochemischen Aktivierung beschrieben. Die chemischen Veränderungen der Oberfläche wurden hierbei mittels einer in-situ Infrarotpektroskopie analysiert. (34) Auch die aus der Literatur bekannte Gasanalyse, während der elektrochemischen Aktivierung von Carbonfasern, gibt indirekt Hinweise auf die Vorgänge an der Grenzfläche. (24)

Zur Detektion eines Cyclovoltagramms werden drei Elektroden benötigt, die Arbeitselektrode, die Gegenelektrode und die Referenzelektrode, sowie ein leitfähiges Medium, der Elektrolyt. Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau ist schematisch in Abbildung 21 dargestellt. Die Carbonfaserfilamente werden als Arbeitselektrode und ein Platindraht als Gegenelektrode verwendet. Als Referenzelektrode kommt eine Silber-Silberchlorid-Elektrode zum Einsatz. Diese Referenzelektrode ist eine Elektrode zweiter Art, mit einem nachgeschalteten Gleichgewicht, welche sich durch eine gute Potentialstabilität auszeichnet (sie wird auch als Bezugselektrode bezeichnet). Weiterführende Erläuterungen zur genauen Funktionsweise der Silber-Silberchlorid-Elektrode sind in der Ref. (77) zu finden.

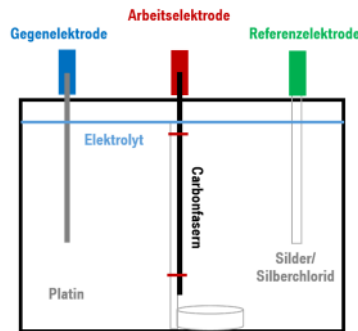


Abbildung 21: Aufbau der elektrochemischen Zelle für die Cyclovoltammetrie- und Chronoamperometriemessungen der Carbonfaser.

Die Cyclovoltammetrie ermöglicht die elektrochemische Charakterisierung einer Probe, indem man die Stromstärke in Abhängigkeit von der anliegenden Spannung misst. Zu Beginn der Messung ist das anliegende Potential dazu zwischen Arbeits- und Referenzelektrode gleich 0. Das Potential zwischen Arbeits- und Gegenelektrode (U_0) ist gleich dem zwischen Arbeits- und Referenzelektrode (U_{ist}), also $U_0 = U_{ist}$, wie in Abbildung 22 links dargestellt. Es wird ein Spannungsprofil (Dreiecksspannung) an der Arbeitselektrode angelegt. Sobald an der Arbeitselektrode eine elektrochemische Reaktion abläuft, steigt der Stromfluss (I), und es verändert sich die Spannung U_{ist} zwischen Arbeits- und Referenzelektrode $U_0 \neq U_{ist}$ (Abbildung 22 rechts).

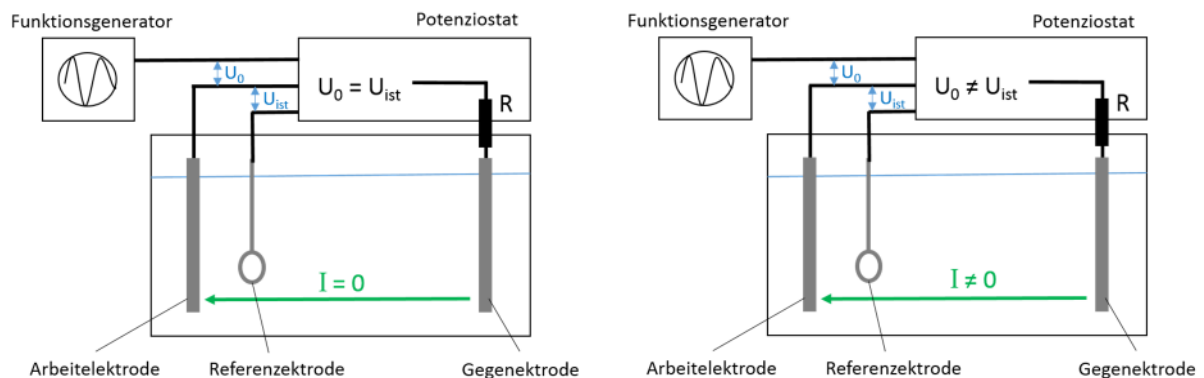


Abbildung 22: Physikalische Grundlage des Messprinzips einer elektrochemischen Zelle (Cyclovoltammetrie Zelle). (78)

Der in Abbildung 23 detektierte spannungsabhängige Stromfluss entsteht durch die folgenden Vorgänge an der Oberfläche der Arbeitselektrode. Mit Erhöhung des Potentials (U) beginnt die Oxidation der redoxaktiven Komponente an der Elektrodenoberfläche, der Strom steigt, während die Konzentration (c) der redoxaktiven Substanz sich ändert. Die Konzentration an reduzierbarer Substanz (c_{Red}) sinkt allmählich bis auf null, die Konzentration des Reaktionsproduktes (c_{Ox}) steigt und wird aufgrund der ruhenden Lösung nicht abtransportiert. Die Nernstsche Diffusionsschicht wächst (d) und wirkt dem Konzentrationsgefälle entgegen, es kommt ab einem gewissen Punkt zum Stromabfall. Durch den Anstieg und den Abfall des Stroms bildet sich ein charakteristisches Strommaximum aus (Peak). Nach dem Umkehrpunkt finden sowohl die Oxidation als auch eine Reduktion gleichzeitig statt.

Wird der Punkt erreicht, bei dem die Geschwindigkeitskonstante der beiden Prozesse gleich groß ist, kommt es ab diesem Punkt zu einem negativen Reduktionsstrom. (79) (80) (54)

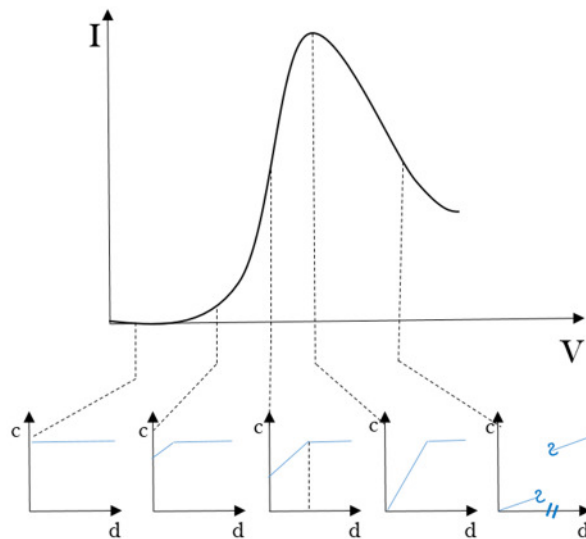


Abbildung 23: Entstehung eines typischen Verlaufs eines Cyclovoltagramms (oben) in Abhängigkeit der grenzflächennahen Reaktionen der redoxaktiven Spezies. (78)

Weiterführend wurde die elektrochemische Zelle für Chronoamperometriemessungen verwendet. Es wird ein zeitlich konstantes Potential angelegt und die Änderung des Elektrolysestroms detektiert. Der Strom hat zu Beginn sein Maximum und fällt anschließend exponentiell ab. Die Messung wird in diesem Fall zur Identifikation der Abhängigkeit der generierten funktionellen Gruppen von der Zeit bei einem bestimmten Potential verwendet.

Die elektrochemischen Messungen wurden mit einem mehrkanaligen Potentiostaten (VMP3) der Firma BioLogic mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s zwischen + 2,0 und (-2,0) V durchgeführt. Die Datenaufnahme wurde durch die Software EC-Lab für Windows v10.39 gesteuert. Die Messungen wurden mit Ammoniumhydrogencarbonat durchgeführt bei einer Leitfähigkeit von 30 mS/cm.

3.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy) ist eine gängige Analysemethode zur Identifikation der chemischen Modifikationen der Carbonfaseroberfläche nach der elektrochemischen Aktivierung. (35) (42)

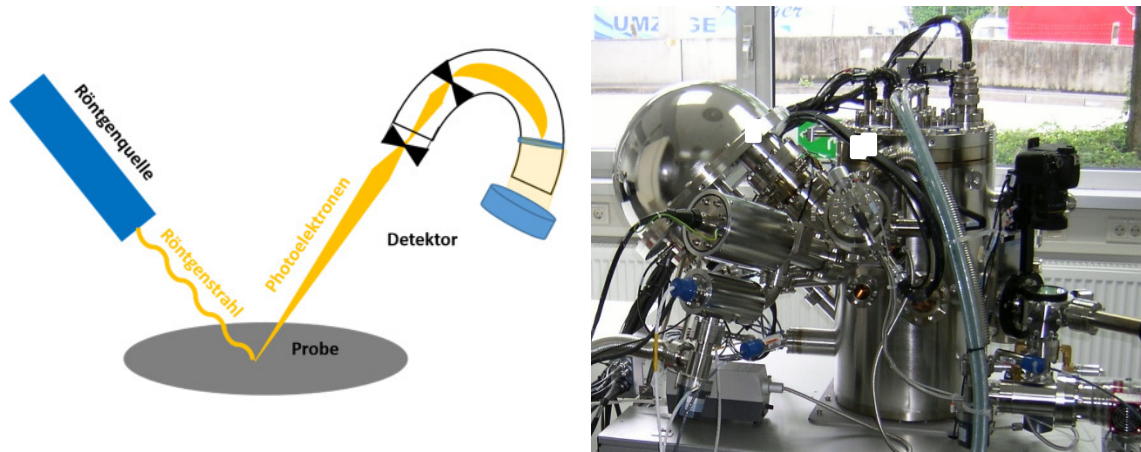


Abbildung 24: Links: Prinzipbild der Messung der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie. (81) Rechts: Bild der XPS-Anlage. (82)

Der schematische Aufbau des Inneren einer XPS-Messkammer ist in Abbildung 24 links und ein Bild von der im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kommende XPS-Anlage (82) rechts dargestellt. Eine Röntgenröhre im Kammerinneren emittiert Photonen. Diese erhalten mit Hilfe eines Monochromators eine definierte Energie (werden monochromatisiert) und werden gleichzeitig auf die Probe fokussiert. Die Energie der Röntgenstrahlung ist so stark (Aluminium-Röntgenquelle mit $K\alpha_1 \ h\nu = 1486,7 \text{ eV}$), dass Elektronen aus der Kernnähe (Rumpfelektronen) mit Hilfe des Photoeffekts aus der Probe gelöst werden können. Mit Hilfe des Halbkugeldetektors werden die emittierten Elektronen hinsichtlich ihrer kinetischen Energie analysiert. Durch die Differenzbildung aus Photonenenergie ($h\nu$) und der kinetischen Energie (E_{kin}) der detektierten Elektronen, zusammen mit der gerätespezifischen Austrittsarbeit des Spektrometers ($\phi_{Spek.}$) kann die Bindungsenergie ($E_{Bin.}$) der emittierten Elektronen berechnet werden:

$$E_{Bin.} = h\nu - E_{kin} - \phi_{Spek.}$$

Da die XPS auf der Detektion von Elektronen beruht, ist sie zum einen eine sehr oberflächensensitive Messmethode (abhängig vom Detektionswinkel werden Elektronen aus den obersten 2 bis 10 nm der Probe detektiert) und zum anderen müssen die Messungen im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt werden. (54)

Die Bindungsenergie der Rumpfelektronen ist elementspezifisch. In Tabelle 2 sind die dafür verwendeten spezifischen Bindungsenergien der interessierenden Elemente gelistet: Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel (bei der Aktivierung mit Schwefelsäure). Werden die Flächen der XPS-Peaks entsprechend ins Verhältnis zueinander gesetzt, kann die elementare Zusammensetzung der Oberfläche der Probe bestimmt werden. Die errechneten Peakflächen müssen hierzu allerdings zunächst mit dem orbitalspezifischen Sensibilitätsfaktor korrigiert werden.

Tabelle 2: Bindungsenergien der Orbitale für die relevanten Elemente. (83)

Element	Orbital	Bindungsenergie [eV]
Kohlenstoff (C)	1s	280 – 295
Sauerstoff (O)	1s	527 – 537
Stickstoff (N)	1s	395 – 405
Schwefel (S)	2p	164 – 172

Abbildung 25 links zeigt exemplarisch die resultierenden Spektrallinien von Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Herkunft der Elektronen, d.h. von der Schale und der Orbitalgeometrie. Manne Siegbahn machte zudem eine wesentliche Entdeckung - die Linienspektren der Rumpfelektronen hängen nicht nur vom Element selber ab, sondern auch von der chemischen Umgebung des untersuchten Elements. (54) Befinden sich in direkter Nachbarschaft eines Atoms elektronegrativere oder –positivere Elemente, so beeinflussen diese zusätzlich die Bindungsenergie der Rumpfelektronen, was sich in einem energetischen Shift gegenüber der eigentlichen Bindungsenergie des Elektrons äußert. Kennt man den Betrag, um den die Bindungsenergie entsprechend ihrer unterschiedlichen Umgebungen geshiftet werden, können die Linienspektren mit einer entsprechenden Anzahl an Linien gefittet werden (Abbildung 25 rechts). Die Analyse der XPS-Linien der einzelnen Elemente erlaubt daher die Untersuchung der chemischen Umgebung der jeweiligen Elemente. Dies macht die XPS zu einer wertvollen Methode im Bereich der Grenzflächenchemie und -physik. Helium und Wasserstoff können allerdings nicht detektiert werden, da diese durch ihre geringe Elektronendichte eine zu geringe Wechselwirkung mit der Röntgenstrahlung aufweisen. (54) (84) (85) (86)

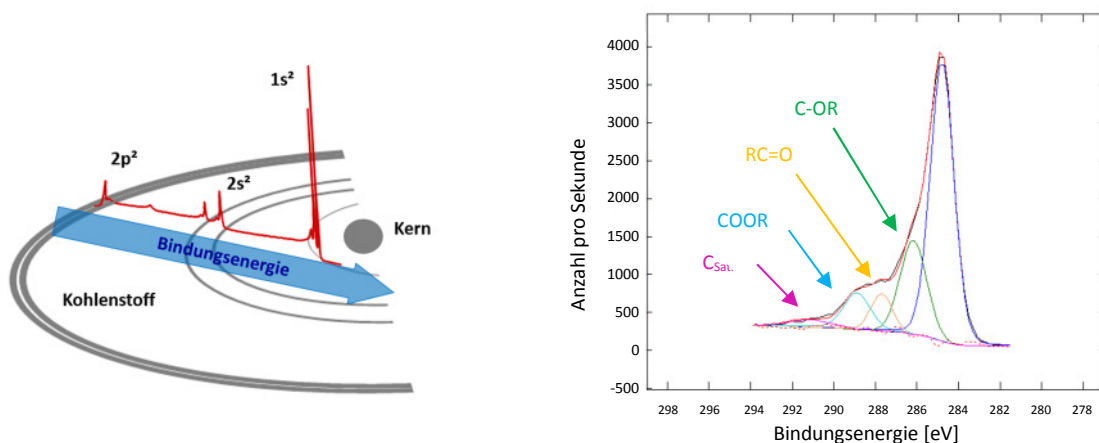


Abbildung 25: Links: Orbitalmodell der Elektronen von Kohlenstoff zur bildlichen Darstellung der Bindungsenergien und der resultierenden Kohlenstoffpeaks bei der XPS-Messung. (87) Rechts: XPS-Spektrum der C1s-Spektrallinie einer Carbonfaser mit den Fitkurven zur Analyse der chemischen Oberflächenzusammensetzung.

Zur Auswertung wird die detektierte Intensität (Anzahl der Elektronen) gegenüber der Bindungsenergie aufgetragen, beispielhaft für das C1s-Spektrum einer aktivierten Carbonfaser zusammen mit einem Fit zur Analyse der chemischen Umgebung, in Abbildung 25 rechts dargestellt.

In Tabelle 3 sind die relevanten Bindungsenergien für die sauerstoff- und stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen im C1s-Kohlenstoffsignal aus der Literatur gelistet. (42) (83) (88) (89) (90)

Tabelle 3: Bindungsenergien des Kohlenstoffatoms der funktionellen Gruppen im C1s-Kohlenstoffsignal einer Carbonfaser, C* entspricht dem betrachteten Kohlenstoffatom. (42) (83) (88) (89) (90) (91)

Verbindung	Bindungsenergie [eV]
C-C (Graphitisch/ Aromatisch)	284,6 – 284,5
C-C (Aliphatisch)	284,8 – 284,8
NC₃⁺ graphitischer Stickstoff	284,8 – 284,8
C=N	285,4 – 285,7
C-O-C	285,9 – 286,5
C-OH	286,3 – 286,5
C-N	286,3 – 287,5
C*-O-C=O	285,9 – 286,8
Epoxide	286,8 - 268,8
C=O	287,6 – 287,8
O-C-O	287,6 – 287,9
N-C=O (Amide und Pyridone)	287,8 – 288,4
C-O-C*=O	288,4 – 289,0
O=C-OH	289,0 – 289,1
Carbonate	290,1 – 290,2
π -π*-Satelliten	290,5 – 293,0

In der vorliegenden Arbeit werden die funktionellen Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche ausschließlich anhand des Fits des C1s-Spektrums bestimmt. Die C1s-XPS-Spektren der Carbonfaser können mit fünf bis sieben Peaks gefittet werden. Funktionelle Gruppen, die eine vergleichbare energetische Lage besitzen, können nur schwer separiert werden und werden daher in Gruppen zusammengefasst. Im Rahmen dieser Arbeit wurden 5 Peaks gewählt und entsprechend Tabelle 4 unter C-C, C-OR, C=O, COOR und C_{Sat.} zusammengefasst. (88) (89)

Tabelle 4: Bindungsenergien der für den Fit verwendeten Linien mit der Zuordnung der funktionellen Gruppen im C1s-Kohlenstoffsignal und der Peakbezeichnung. (88) (89)

Verbindung	Peakbezeichnung	Bindungsenergie [eV]
C-C _{Graph} , C-C _{aliph.}	C-C	284,8
COH, C-O-C, Epoxide, C-N, C=N, C≡N, CNR ₃ ⁺	C-OR	286,2
C=O, NHC=O (Amide und Pyridone)	C=O	287,7
COOH, COOR	COOR	288,9
π -π* Shake-ups	C _{Sat.}	291,1

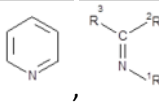

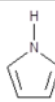
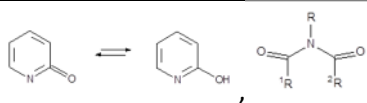
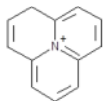
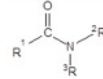
Für die Analyse der XPS-Daten wird der Kohlenstoff-Kohlenstoff Hauptpeak zunächst auf 284,8 geshiftet. Die Peakpositionen der fünf Linien sind fixiert und das XPS-Spektrum mit diesen angefitet. Die Linien werden durch Pseudo-Voigt Funktionen beschrieben. Das Pseudo-Voigt Profil entspricht einer Linearkombination aus einer Gauß- und Lorentzkurve. Die Halbwertsbreite (FWHM) und der Gaußanteil kann im Rahmen der in Tabelle 5 angegebenen Werte variieren. Anschließend werden die Integralflächen der Pseudo-Voigt-Kurven ins Verhältnis gesetzt, und man erhält den prozentualen Anteil der Peaks für das analysierte XPS-Spektrum.

Tabelle 5: XPS Fit-Parameter für das Kohlenstoffsignal zur Identifikation der funktionellen Gruppen.

Parameter	C-C	C-OR	C=O	COOR	C(sat.)
FWHM	1,0 – 2,0	1,0 – 1,6	0,8 – 1,2	1,0 – 2,0	1,0 – 2,5
%Gauss	80 - 100	80 - 100	80 - 100	80 - 100	80 - 100

Nicht durchgeführt wurden die Fits für das Sauerstoff- bzw. das Stickstoffsignal, da das Signalrauschverhältnis bei diesen Peaks sehr niedrig ist. Die Aufschlüsselung hinsichtlich der Bindungsenergien von relevanten Stickstoffkomponenten sind dennoch in Tabelle 6 gelistet. Diese Werte werden zur Interpretation der Entwicklung des Stickstoffsignals herangezogen.

Tabelle 6: Bindungsenergien der funktionellen Gruppen im N1s-Stickstoffsignal bei einer Carbonfaser. (35) (45) (43) (44)

Funktionelle Gruppe	Strukturformel	Bindungsenergie [eV]
Pyridine, Imine		398,6
Amine		399,1
Pyrrol		400,1
Pyridone, Imide		400,3
Graphitischer Stickstoff		401,2
Amide		401,2

Zur Probenvorbereitung werden pro Probentyp jeweils zwei bis drei Bündel von 4 cm Länge, ca. 100 bis 500 Carbonfasern umfassend, aus dem Carbonfaserroving entnommen und unter leichter Spannung auf einem XPS – Probenträger aufgeklebt (Abbildung 26 links). Die Carbonfasern wurden so präpariert, dass sie mit dem geerdeten Probenträger in Kontakt sind und damit unerwünschte Aufladungseffekte während der Messung verhindert werden können.

Die XPS Spektren wurden mit der Versa Probe II von Physical Electronics unter Verwendung einer monochromatischen Aluminium-Röntgenquelle mit $K\alpha_1 \ h\nu = 1486,7 \text{ eV}$ aufgenommen. Zusätzlich kommt ein Neutralisator zum Einsatz, der durch einen „sanften“ Beschuss mit Ionen möglichen verbleibenden Aufladungen entgegenwirkt. Dies ist vor allem für nichtleitende Proben, zum Beispiel beschlichtete Carbonfasern, von Bedeutung. Die Messungen wurden bei einer Leistung von 24,6 W und Innenkammerdrücken unterhalb von $1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ durchgeführt. Die gesamten Daten wurden mittels 128 Kanalmodus detektiert und gespeichert. Das Spektrometer wurde mit einer Messfeldgröße von 100 μm und einer Pass Energy von 23,5 eV betrieben, was zu einer Energieauflösung der Spektren von 0,1 eV führt. Um im Kammerinneren den Messpunkt auf dem schmalen Carbonfaserbündel bestimmen zu können, wurde das integrierte bildgebende Verfahren verwendet, bei dem ein Secondary Electron Image der fokussierten Stelle generiert wird, beispielhaft für ein Carbonfaserbündel in Abbildung 26 rechts dargestellt.

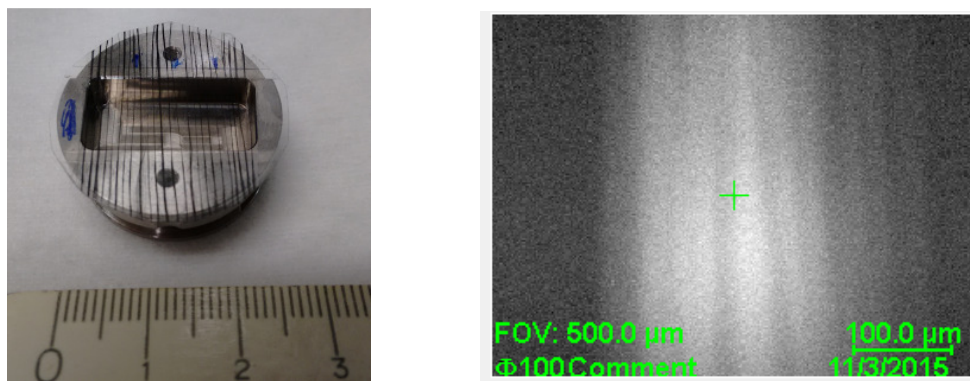


Abbildung 26: Links: XPS-Probenhalter mit unterschiedlichen Carbonfaserproben. Rechts: Secondary Electron Image eines Carbonfaserbündels auf dem Probenhalter in der UHV-Kammer der XPS.

Jede im Folgenden gelistete XPS-Messung wird über mindestens 6 Messpunkte bestimmt. Die Datenaufbereitung wird mit Hilfe der Software MultiPak Version 9.5.0.8 © Ulvac-phi, Inc. durchgeführt. Die Daten der einzelnen Fitergebnisse werden in ein Excelmakro übertragen und der Mittelwert mit Standardabweichung generiert wird.

3.3 Rasterkraftmikroskopie

Neben den Auswirkungen der elektrochemischen Aktivierung der Carbonfaser auf die chemische Oberflächenkonstellation ist die topographische Veränderung von Interesse. Das Rasterkraftmikroskop (AFM, *engl.* Atomic Force Microscopy) konnte sich im Bereich der Carbonfaseranalytik für die topographische Analyse auf nm-Skala etablieren. (92)

Für die detaillierte Analyse der Fibrillen- und Nanostruktur der Carbonfaseroberfläche wurden daher AFM-Messungen durchgeführt. Das AFM ist ein Rastersondenmikroskop und bedient sich der mechanischen Abtastung von Oberflächen und der Messung der resultierenden Kräfte. Ein einseitig eingespannter Hebelarm (Cantilever) mit einer möglichst „scharfen“ Spitze mit einem Spitzenradius von 5-30 nm ist das zentrale Bauteil der Messapparatur. Mit Hilfe eines Lasers, der auf der Rückseite des Cantilevers reflektiert wird, wird die Auslenkung des Cantilevers detektiert (Abbildung 27). Diese ist abhängig von der Wechselwirkung der Spitze mit der Probe. Im Kontaktmodus rastert die Spitze in ständiger Berührung über die Probe. Im kontaktlosen Modus wird der Cantilever zur Schwingung nahe seiner Resonanzfrequenz angeregt und je nach Messmodus berührt die Spitze die Probe im unteren Umkehrpunkt (Tapping Mode/Intermittierender Modus) oder nicht (Dynamic-Force Mode/Nicht-Kontakt Modus). Alle Modi generieren ein topographisches Bild der Probe. Der Vorteil der Messung im Kontaktmodus ist die relativ hohe Ortsauflösung (abhängig vom Spitzenradius), nachteilig sind die wirkenden Kräfte zwischen Spitze und Probe, daher eignet sich diese Messart besonders für glatte Oberflächen. Der Tapping Mode ist beliebt, da er zumeist bei Umgebungsbedingungen genutzt werden kann. In diesem Betriebsmodus versucht ein Regelkreis die Amplitude konstant zu halten, indem der

Abstand von Spitze und Probe, und somit die Kraftwechselwirkung, angepasst wird. (93) Dadurch ist dieser Betriebsmodus prädestiniert für unebene Proben wie Carbonfasern. (94) (95)

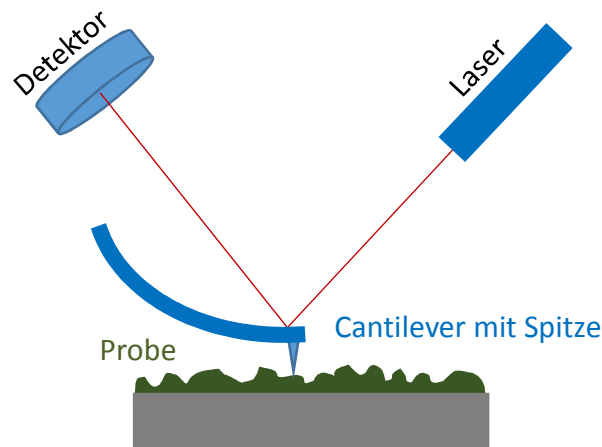


Abbildung 27: Messprinzip des Rasterkraftmikroskops. (96)

In dieser Arbeit wurde das Gerät Dimension Icon® der Firma Bruker verwendet. (97) Als Messspitze kam eine Siliziumcarbid Messspitze mit einem Durchmesser von 8 nm zum Einsatz. Die laterale Auflösung beträgt etwa 10 nm und die Höhenauflösung circa 0,1 nm (das Rauschen des z-Piezo, Steuereinheit für den Cantilever, liegt bei 35 pm). Die Bildgröße beträgt 5 μm x 5 μm mit einer Scanrate von 0,5 Hz und 1024 Punkten pro Linie. Die Carbonfasern wurden auf einem Kohlenstoffklebeband befestigt. Zur Bestimmung der Fibrillen- und Nanorauigkeit der Carbonfasern wurden die AFM-Aufnahmen mit Hilfe von Matlab R2010a mit dem Algorithmus von Ref. Jäger (92) analysiert. Zur Bestimmung der Mittelwerte wurden mindestens drei AFM Aufnahmen pro Carbonfaser vorgenommen und drei unterschiedliche Carbonfasern pro Carbonfasertyp vermessen, das heißt 9 Bilder pro Probenart.

3.4 Soxhlet-Extraktion

Zur Bestimmung der Schlichtemenge beziehungsweise zur Extraktion der Schlichte von der Carbonfaser wurde die Soxhlet-Extraktion verwendet. Durch die integrierte Rückflusseinheit erweist sich die Methode als besonders effektiv gegenüber anderen Extraktionsmethoden. Die Soxhlet-Extraktion wurde mit einer Apparatur der Firma BÜCHI durchgeführt. (98) Die Carbonfasern werden in einer Fritte in die Apparatur eingeführt und mit Hilfe des Rückflusssystems kontinuierlich für 3 Stunden mit etwa 80 ml Ethylmethylketon (Temperatur 40 °C) gespült. Die genaue Erläuterung zum Aufbau und zur Durchführung der chemischen Analysemethode ist in Ref. (99) gegeben.

3.5 Epoxid-Equivalent-Weight Titration

Die Schlichte wird in dieser Arbeit keiner Komplettanalyse unterzogen. Es wird lediglich eine chemische Grundcharakterisierung durchgeführt. Herausgearbeitet werden soll die Funktion der Schlichte im

Verbund. Die Bewertung der Reaktivität der Schlichte ist somit zentraler Bestandteil dieser Arbeit. Die reaktionsfreudigen Epoxidgruppen der Schlichte dienen als Indikator. Diese können mittels des volumetrischen Titrationsverfahrens zur Bestimmung der Epoxid-Equivalente quantitativ bestimmt werden.

Die Epoxid-Equivalent-Weight (EEW) Bestimmung wird analog des Standards ASTM D 1652 (100) vorgenommen. Zunächst muss eine Tetraethylammoniumbromid (TEAB)-Lösung mit wasserfreier Essigsäure (Eisessig) und Aceton (Mischungsverhältnis 7:40:50) angesetzt, und anschließend mit 1,5 mL Kristallviolett-Lösung (pH-Indikator) versetzt werden. Es wird eine Titerbestimmung (t) der TEAB-Lösung vorgenommen, um die Abweichung der tatsächliche Konzentration an TEAB gegenüber der Soll-Konzentration zu bestimmen. Als Titriersubstanz wird 0,16-0,18 g getrocknetes Kaliumhydrogenphthalat (2 Stunden bei 120 °C) verwendet und genau, wie für die EEW-Titration, der Verbrauch der 0,1 molaren Perchlorsäure beim Farbumschlag bestimmt. Von der Probe selber wird eine Menge von 0,2 – 0,5 g (m_{EW}) solange mit 0,1 molarer Perchlorsäure titriert (V_P), bis der Indikator seine Farbe von lila auf grün wechselt. Anschließend müssen noch 50 mL der TEAB-Lösung als Bildprobe (V_{BP}) gegen die 0,1 molare Perchlorsäurelösung titriert werden. Der EEW-Wert kann mit folgender Formel berechnet werden: (101)

$$1 \text{ EEW} = \frac{0,1 \cdot (V_P - V_{BP}) \cdot t}{m_{EW}}. \quad (17)$$

Es wurden für jede Analyse drei Titrationen durchgeführt.

3.6 Mechanische Prüfungen zur Bewertung der Faser-Matrix-Anbindung

Die zuvor beschriebenen Analysemethoden widmeten sich der Beschreibung der chemisch-physikalischen Eigenschaften der modifizierten Carbonfaser und der Schlichte auf der Molekülebene. Die mechanische Untersuchung des Verbundwerkstoffs soll die Carbonfasermodifikation hinsichtlich ihrer Wirksamkeit auf die Faser-Matrix-Anbindung bewerten.

In der Literatur wurde der Effekt der elektrochemischen Aktivierung der Carbonfaseroberfläche bezüglich ihres Einflusses auf die Faser-Matrix-Haftung bereits zahlreich betrachtet. (24) (39) (102) Bei der Wahl der Messmethode ist besonders die Kenntnis der Belastungsart von zentraler Bedeutung. Daher wurde eine Vielzahl von mikro-mechanischen Tests im Modellverbund entwickelt. Weit verbreitete Untersuchungsmethoden sind zum Beispiel der Einzelfaser-Pullout-Test (103) (104), der Microbond-Test (105) (106), der Fragmentierungs-Test (107) (108) oder der Einzelfilament-Pushout Test (109). Durch die spezielle Probenpräparation bieten diese Messmethoden den Vorteil, dass gezielt die Grenzfläche belastet wird. Allerdings muss wegen der Heterogenität der Carbonfasern, bezüglich der Form und des Durchmessers, eine Vielzahl an entsprechender Einzelfaser-Prüfungen durchgeführt

werden, um statistisch Signifikanzen herauszuarbeiten. Zudem ist die Probenpräparation meist zeitintensiv, und aktuell fehlt der Transfer der Kennwerte auf bauteilrelevante Kenngrößen.

Um die Faser-Matrix-Anbindung im makroskopischen Verbund bewerten zu können, gibt es eine Vielzahl an potentiellen Prüfmethoden. Bei diesen Prüfungen werden zur Reduzierung der Komplexität der Lastpfade durch Lastumlagerungen meist unidirektional Prüfkörper verwendet. (110) Auch im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich unidirektionale CFK-Platten zur Bewertung der Grenzflächenmodifikation verwendet. Einige der bekannten Methoden zielen darauf ab, die intra- oder interlaminaren Schubeigenschaften des Laminats zu ermitteln. Die intralaminare Schubkraft beansprucht das Laminat zwischen den einzelnen Filamenten, während die interlaminare Schubkraft die Haftung zwischen zwei Lagen beansprucht. Zur Bestimmung der intralaminaren Schubeigenschaften können zum Beispiel Torsionsversuche an Rohrproben (111) (siehe Abbildung 28 links) durchgeführt oder unidirektionale Lamine in einem Spannrahmen in Scherung (112) (110) belastet werden. Beim V-notched rail shear Versuch wird die Probe unsymmetrisch belastet, und aufgrund der Belastungssituation und der Probengeometrie kann somit der Ort des Versagens festgelegt werden (Abbildung 28 Mitte). Der Werkstoff erfährt eine intralaminare Schubspannung in der Mitte des Probekörpers. (110) (113) (110) Eine weitere häufig in der Literatur verwendete Methode ist der Test für die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit (ILSS). Die Faser-Matrix-Grenzfläche soll dabei in Scherung belastet werden, um so die interlaminaren Schubeigenschaften des Probekörpers bestimmen zu können. Nachteilig ist die Vielzahl an Versagensmechanismen, die auftreten können, und zu einem Kennwert führen, der wenig Aussagekraft hinsichtlich der hier betrachteten Fragestellung besitzt. (47) Trotzdem wird der ILSS-Test wegen seiner einfachen Probengeometrie und dem geringen Materialeinsatz oft zur Bewertung von Grenzflächenmodifikationen in der Literatur herangezogen. (114)

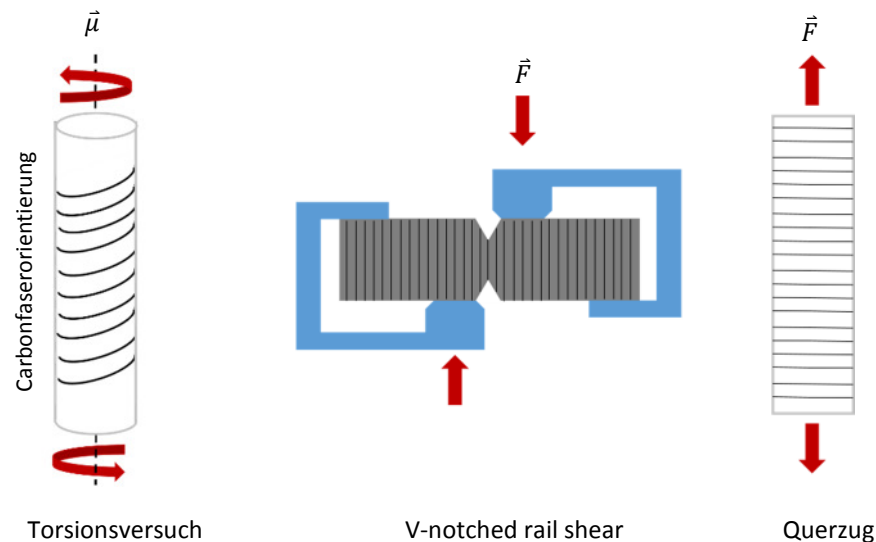


Abbildung 28: Belastung der CFK-Prüfkörper bei unterschiedlichen mechanischen Prüfung. Links: Rohrprüfung in Torsion, Mitte: V-notched rail shear Versuch und rechts: Querzugprobe.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Querzugtest gewählt (Abbildung 28 rechts). Die Carbonfaser als steife Einlagerung (E_1) in der weichen Matrix (E_2) führt bei einachsiger Querbelastung (F) zu lokalen Spannungen. Ohne Belastung (unverformt) wird keine Spannung ausgeübt ($\sigma_1 = \sigma_2$), wird die Probe quer belastet (verformt), kommt es zu einer Spannungserhöhung. Da die Gesamtverformung (die Dehnung) bei Querbelastung fast ausschließlich durch die Matrix mit einem viel kleineren E-Modul aufgebracht wird, während die steifere Carbonfaser sich praktisch nicht an der Verformung beteiligt, kommt es zudem zu lokal unterschiedlichen Spannungserhöhungen (Abbildung 29). (8)

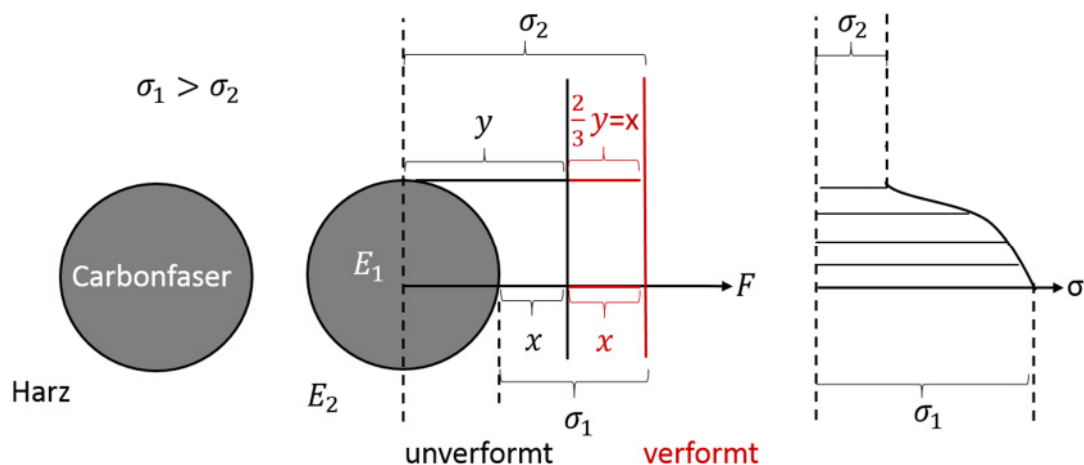


Abbildung 29: Dehnungsvergrößerung f_ϵ des Harzes bei Querbelastung von unidirektionalen Laminaten in Folge der Einlagerung einer steifen Komponente (Carbonfaser). (8) (47)

Das unterschiedliche Verhalten der zwei Materialien bei der Querbelastung führt zudem zu einer starken Beanspruchung der Grenzfläche. (8) (47) Der Querzugwert resultiert vor allem aus den mechanischen Eigenschaften der Carbonfaser (E_1), des Harzes (E_2) und der Faser-Matrix-Anbindung. (47) Da im vorliegenden Fall zwei der Faktoren konstant gehalten werden - die gleiche Ausgangsfaser

wird jeweils mit dem gleichen Harzsystem imprägniert - kann die Änderung im Querzugwert mit der Grenzflächenmodifikation korreliert werden. (8) (47)

Der Querzugversuch, mit dem die Modifikationen der Carbonfaseroberfläche hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf den Verbund bewertet werden sollen, wird in Anlehnung an die Normen DIN EN ISO 527-1, -4 & -5 durchgeführt. Die Geometrie der Probekörper ist in Abbildung 30 dargestellt. Die Carbonfasern liegen unidirektional im Probekörper, quer zur Belastungsrichtung.

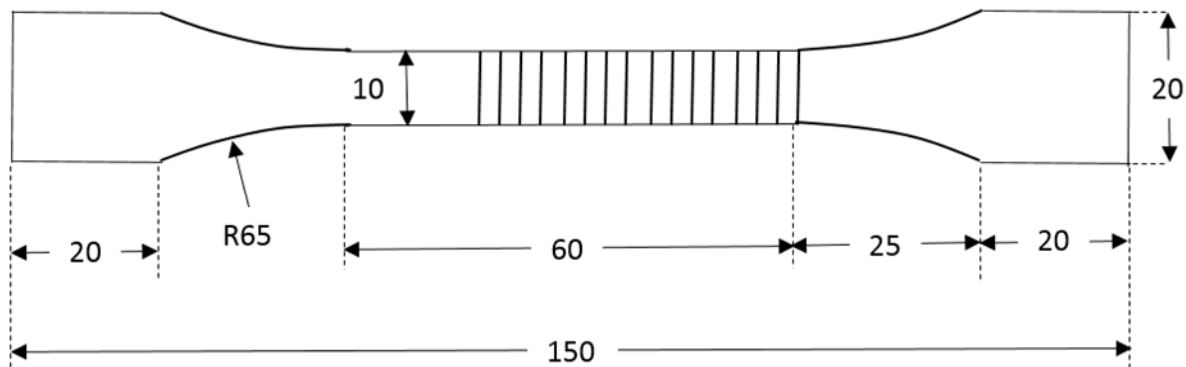


Abbildung 30: Geometrie des CFK-Probekörpers für den Querzugversuch, die Maße sind in mm angegeben. (115) (116)

Nach Einspannung der Probe in der Universalprüfmaschine werden die Proben mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit $v = 2 \text{ mm/min}$ bis zum Versagen des Materials belastet. Die Wegmessung erfolgt über ein mechanisches Extensometer, die Kraftmessung (F) mittels einer 10 kN Kraftmessdose. Die Messung ist beendet, wenn die Probe bricht oder die Spannung ($\sigma = F/A_{\text{Fläche}}$) oder Dehnung (ε Längenänderung) einen vorgegebenen Wert erreicht. Der Elastizitätsmodul, auch E-Modul (E), entspricht dem linearen Bereich (Hookesche Gerade) der Spannungs-Dehnungs-Kurve (Abbildung 31). Für den E-Modul (E) ist normativ geregelt, dass dieser in dem Bereich zwischen 0,05 % und 0,25 % Dehnung bestimmt wird. Er gibt Auskunft über die Steifigkeit beziehungsweise der Elastizität des Systems. Die Spannung bei F_{max} ($\sigma_{\text{Max.}}$) entspricht der maximal Kraft, mit der die Probe beaufschlagt werden kann, bevor sie bricht. Sie ist die Größe, welche die Festigkeit des Systems angibt. (115)

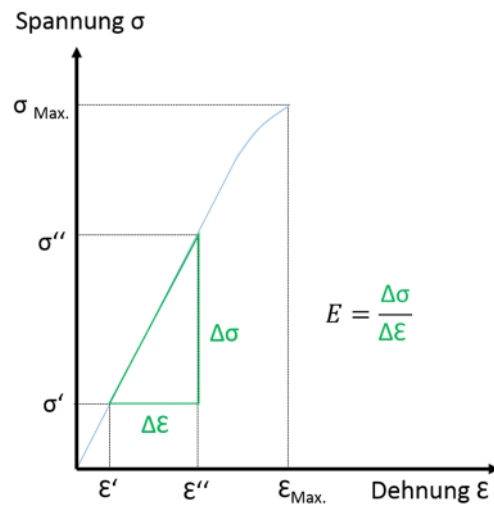


Abbildung 31: Spannungs-Dehnungs-Diagramm bei der Querkzugprüfung von unidirektionalen CFK-Proben nach DIN 527-4.

Die Auswertung der Messergebnisse erfolgt unter Berücksichtigung der Bruchposition, des Bruchbildes und der ermittelten Kennwerte. Die Messwerte sind nur gültig, wenn die Bruchposition innerhalb der freien Weglänge liegt (Bereich zwischen den Dehnungsaufnehmern).

4 Experimentelle Versuchsumgebung

Im Fokus der Arbeit steht die Bewertung der chemischen Modifikation der Carbonfaseroberfläche durch die anodische Oxidation und Beschichtung, sowie die Korrelation der Auswirkung der Modifikationen auf den Verbundwerkstoff. Das folgende Kapitel befasst sich mit der detaillierten Beschreibung der in dieser Arbeit zum Einsatz kommenden Anlagen und Systeme.

4.1 Elektrochemische Zelle

Als erstes werden elektrochemische Untersuchungen in einer speziell für diese Zwecke angefertigten elektrochemischen Zelle (EZ) an der unbehandelten Carbonfaser durchgeführt. Wie bereits in Kapitel 3.1 auf Seite 22 erwähnt, werden zur Detektion der Chromatogramme drei Elektroden benötigt, die Arbeitselektrode, die Gegenelektrode und die Referenzelektrode sowie ein leitfähiges Medium, der Elektrolyt. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 32 links und ein Foto der elektrochemischen Zelle rechts dargestellt. 500 Carbonfaserfilamente werden mit einem Faden an einem Glasstab mit Beschwerung fixiert und als Arbeitselektrode (rot) mit einer Krokodilklemme kontaktiert. Die Gegenelektrode (Platindraht, blau) und die Referenzelektrode (Silber-Silberchlorid-Elektrode, grün) komplettieren den Aufbau. Die Elektroden sind kreisförmig in der Zelle angeordnet, dies gewährleistet einen einheitlichen Abstand der drei Elektroden während der Messung. Die Zelle wird mit 500 ml einer Ammoniumhydrogencarbonatlösung (Elektrolyt) mit einer Leitfähigkeit von 30 mS/cm befüllt, und die Elektroden werden mit dem mehrkanaligen Potentiostat verbunden. Somit kann das gewünschte Spannungsprofil an der Arbeitselektrode appliziert und der resultierende Stromfluss gemessen werden.

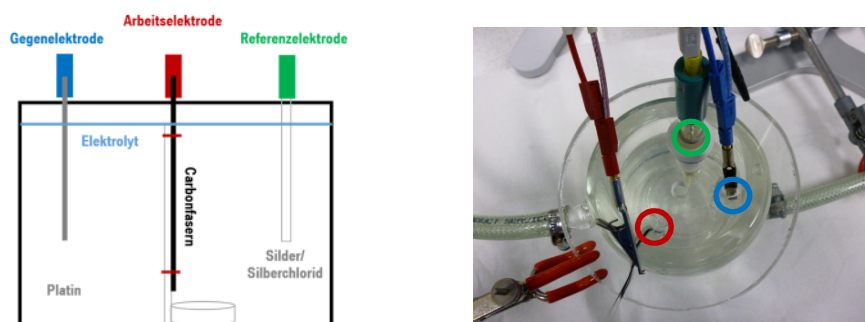


Abbildung 32: Aufbau der elektrochemischen Zelle für die Cyclovoltammetrie- und Chronoamperometriemessungen der Carbonfasern, links: schematisch und rechts: Bild der elektrochemischen Zelle.

4.2 Aktivierungszelle

Der verwendete Aufbau der Aktivierungszelle (AZ) bietet die Möglichkeit, den Elektrolyten, die Leitfähigkeit und den Kathodenabstand schnell und einfach zu variieren und somit erste Parameterstudien hinsichtlich des Einflusses der Parameter auf die Aktivierung der Carbonfaseroberfläche durchzuführen.

Für die Aktivierungsversuche wird ein zweiter Carbonfaserroving als Graphitkathode verwendet. Eindeutiger Nachteil ist, dass durch die größere und unebenere Oberfläche der einzelnen Filamente gegenüber einer gebräuchlichen Kathode, eine diffusere Feldverteilung resultiert. Durch das Anlegen verhältnismäßig hoher Spannungen zwischen 10 und 30 V ist anzunehmen, dass es zu einem gerichteten Elektronenfluss zwischen den zwei Carbonfaserrovings kommt. In Abbildung 33 links ist die Aktivierungszelle dargestellt; sie entspricht einem Elektrolytbad, bei dem man durch die definierte Führung zweier Carbonfaserrovings eine elektrische Spannung zwischen diesen anlegen kann. In die Aktivierungszelle werden 5 l Elektrolytlösung gegeben. Die elektrische Spannung wird durch einen Potentiostat an den Carbonfaserrovings (Kathode und Anode), wie rechts in Abbildung 33 dargestellt, angelegt. Die Aktivierungszeit und die Spannung werden über den Potentiostaten geregelt. Die Proben werden anschließend mittig aus der Anode entnommen und unter fließendem, destilliertem Wasser für 15 s gespült. Anschließend werden sie an Luft bei Raumtemperatur getrocknet.



Abbildung 33: Links: Bild von der Aktivierungszelle und Probenentnahmestelle, rechts: Potentiostat zur Spannungs- und Zeitregelung.

4.3 Faserbehandlungsanlage - Pilotanlage

Die Carbonfaserbehandlungsanlage (Pilotanlage) bildet das Herzstück dieser Arbeit und ist der kontinuierlichen Carbonfasermodifikation im industriellen Maßstab nachempfunden (elektrochemische Aktivierung und Beschlichtung). Der modulare Aufbau der Pilotanlage bietet die Möglichkeit, die Parameter bei den einzelnen Prozessschritten gezielt zu variieren. Der Aufbau der Pilotanlage ist in Abbildung 34 dargestellt.

Für die Carbonfaserbehandlung an der Pilotanlage werden Carbonfaserspulen aus der Serienproduktion von SGL Automotive Carbon Fibers aus Moses Lake nach der Carbonisierung entnommen (118) und dienen bei der **Abwickelereinheit** als Eingangsmaterial für die Carbonfasermodifikation im Labormaßstab. Der 50k Carbonfaserroving wird zunächst über eine **elektrische Kontaktierung** geführt. Die Kontaktierungsrolle ist aus Graphit. Zwei isolierende Umlenkrollen dienen der Faserführung im Elektrolytbad parallel zur Graphitkathode. Nach einer weiteren Umlenkrolle und dem Auftauchen des Carbonfaserrovings aus dem Elektrolytbad folgt die zweite Kontaktierung. Die **Antriebseinheit** mit vier elektrisch angetriebenen Galetten stellt die Förderung des Carbonfaserrovings durch die Anlage sicher. Über je zwei weitere Umlenkrollen, jeweils am Einlauf in die **Waschbäder** und am Auslauf, erfolgt die Faserführung durch die Washkaskade, die in die **Trocknungseinheit I** mündet. Diese besteht aus 16 induktiv geheizten Galetten. Die Carbonfaser wird anschließend von oben ins **Schlichtebad** eingeführt und durch die Polymerdispersion gezogen. Die pneumatisch geregelte Abquetschrolle nach dem Schlichtebad dient der Verteilung der Schlichte im Carbonfaserroving und dem Entfernen überschüssiger Polymerdispersion vor der finalen Trocknungseinheit. Die **Trocknungseinheit II** ist identisch konzipiert wie die **Trocknungseinheit I** und soll gewährleisten, dass das Wasser aus der Polymerdispersion verdampft. Auf dem Carbonfaserroving verbleibt ein homogener Polymer- bzw. Schlichtefilm. Die zur Verarbeitung fertigen Carbonfaserrovings werden erneut zu einer industriell verwendbaren Carbonfaserspule aufgewickelt.

Die systemseitigen Parameter wie Spannung, Stromstärke und Geschwindigkeit lassen sich über ein Kontrollmodul einstellen. Parameter wie Kathodenlänge, -abstand und Leitfähigkeit werden manuell eingestellt. Das Aktivierungsbad ist mit dem Elektrolyten und das Beschlichtungsbad mit der Schlichtedispersion zu befüllen. Es können hierzu unterschiedliche Elektrolyte, Konzentrationen und Schlichtesysteme zur Untersuchung hinsichtlich ihres Einflusses auf die Carbonfaser genutzt werden.

Zur **Probenentnahme** wurden vier Stellen definiert: nach dem Elektrolytbad, nach dem zweiten Waschbad, nach Trocknungseinheit I und nach Trocknungseinheit II (beschlichtete Carbonfaser). Die Proben nach dem Waschbad dienen im weiteren Verlauf als Vergleichsproben und zur Bewertung der Modifikation der elektrochemischen Aktivierung. Somit können die Ergebnisse aus den statischen Aktivierungsversuchen mit den Ergebnissen im kontinuierlichen Prozess an der Pilotanlage korreliert werden. Weiterführend ist die Analyse der Wechselwirkung zwischen Aktivierung und Beschlichtung möglich.

4.4 Wickelanlage und Probekörperherstellung

Nach der erfolgreichen Carbonfasermodifikation müssen die Carbonfasern hinsichtlich ihrer Auswirkung auf den Verbundwerkstoff bewertet werden. Die bei den Bayerischen Motoren Werke

(BMW) entwickelte Nasswickelanlage zur Herstellung von CFK-Probekörpern erlaubt die Herstellung von unidirektionalen CFK-Platten mit geringem Materialeinsatz und ohne Fremdanteil.

Im Wickelprozess wird der Carbonfaserroving zunächst durch ein Harzbad gezogen und imprägniert. Damit es während des Wickelprozesses zu keiner frühzeitigen Aushärtung des Harzes auf dem Carbonfaserroving oder im Tränkbad kommt, muss das verwendete Harz eine niedrige Viskosität und eine lange Topfzeit haben. Durch die Carbonfaserrovingspannung im Tränkbad und die Kraft beim Abstreifen des überschüssigen Harzes wird der Faservolumengehalt eingestellt.

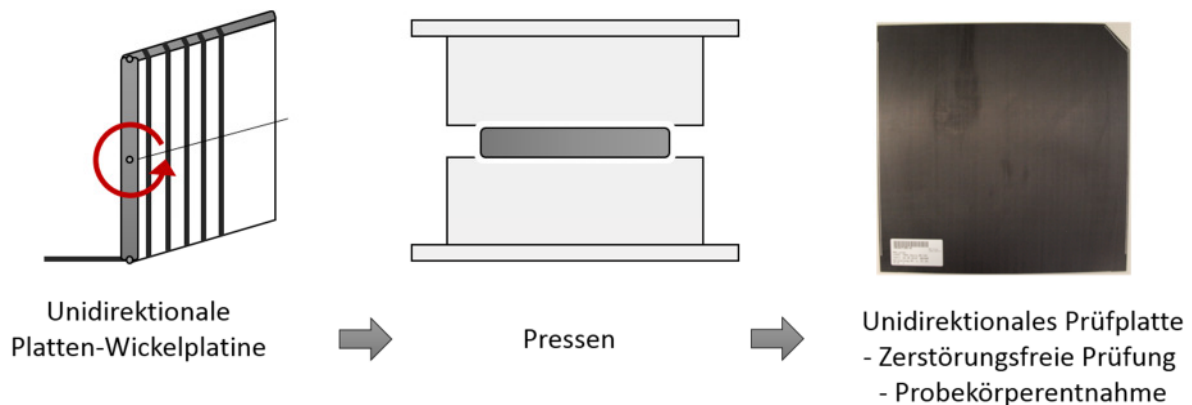


Abbildung 35: Herstellung des unidirektionalen Laminats mit Hilfe des Wickelprozesses. Links: unidirektionale Bewicklung des Kerns (Platte), Mitte: Pressprozess der Platte mit getränkter Carbonfaser, rechts: unidirektionale CFK-Platte von der Wickelanlage. (116)

Nach dem Durchlaufen der Tränkung werden die Carbonfasern im entsprechenden Winkel mit Hilfe der Ablegeeinheit auf eine flache Wickelplatine, auch als Kern bezeichnet, abgelegt (Abbildung 35 links). (119) Der Kern wird mehrfach umwickelt, je nach geforderter Plattendicke. In dieser Arbeit wurden Platten mit einer Wandstärke von $1,6 \pm 0,05$ mm verwendet.

Dem Wickelprozess schließt sich bei duroplastischen Matrixsystemen in jedem Fall eine Aushärtung des Harzes an. Je nach verwendetem Harz und abhängig von der Bauteildimension, kann sie bei Umgebungsbedingungen oder in einem Ofen erfolgen. (119) Beim Warmpressen – dem in dieser Arbeit verwendeten Verfahren – wird die Aushärungsreaktion durch von außen zugeführte Wärme eingeleitet (Abbildung 35 Mitte). Die Aushärtetemperaturen liegen bei Verwendung von Epoxidharzen zwischen 125-200 °C. (120) Bei der verwendeten Presse handelt es sich um eine 450 kN (45 t) Anlage der Firma WEKO. Diese ist mit einem Werkzeug gerüstet, welches auf die speziellen Anforderungen der Herstellung eines Prüflaminats ausgelegt ist. (115)

Zur Entnahme der CFK-Platten müssen die Enden aufgesägt werden, man erhält zwei 50x50 cm große unidirektionale Prüfplatten (Abbildung 35 rechts). Diese werden zunächst mittels Ultraschall und Computertomographie zerstörungsfrei auf ihrer Qualität überprüft, und anschließend werden die Probekörper per Wasserstrahlbeschnitt entnommen. (115)

In Abbildung 36 ist der Serienprozess entlang der textilen Gelegeprozesskette für die Herstellung von CFK-Probekörpern der Herstellung von Probekörpern im Labormaßstab gegenübergestellt. Diese verkürzte Prozesskette im Labormaßstab, realisierbar durch die Faserbehandlungs- und die Wickelanlage, bietet die Möglichkeit zur schnellen und ressourcenschonenden CFK-Probekörperherstellung. Somit kann die Modifikation der Carbonfaser in den einzelnen Prozessschritten schnell und effizient bewertet werden.

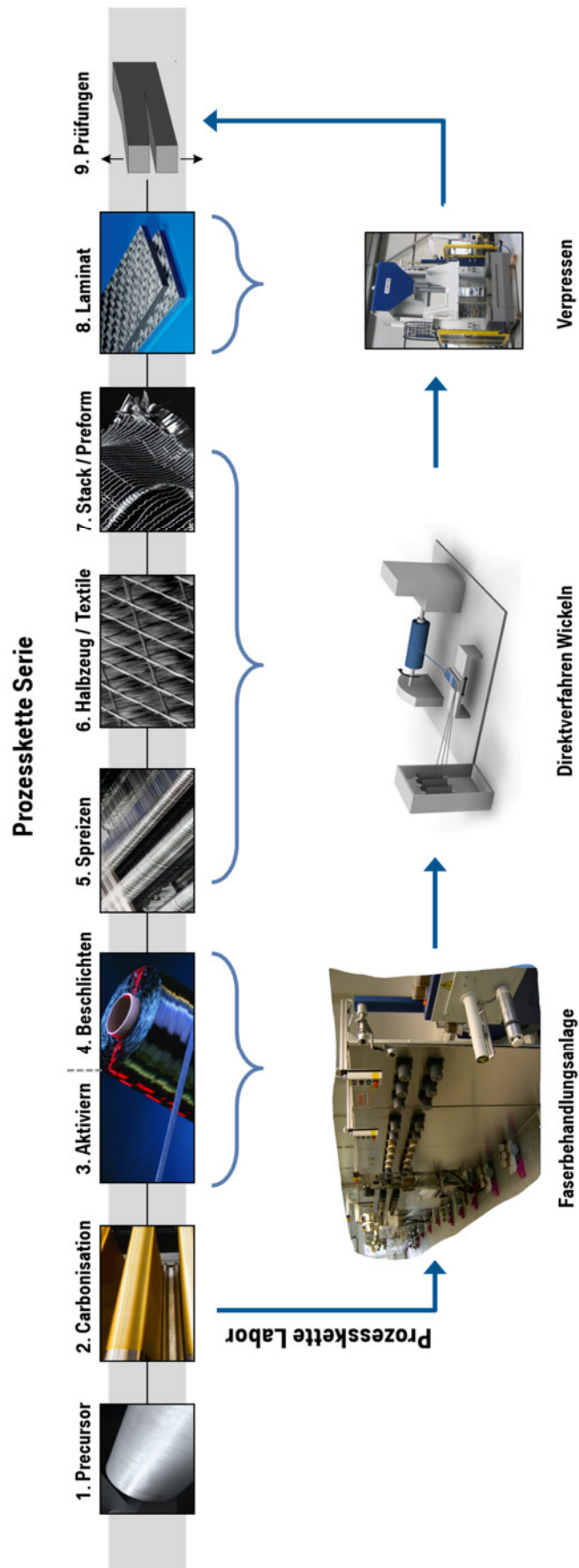


Abbildung 36: Gegenüberstellung der CFK-Gelegeprozesskette und der Prozesskette zur Herstellung von CFK-Probekörpern im Labormaßstab zur Bewertung der Modifikationen bei der Carbonfaserbehandlung im Herstellungsprozess. (121) (122)

5 Elektrochemische Aktivierung der Carbonfasern

Die elektrochemische Aktivierung ist die in der Industrie am häufigsten verwendete Form der Oberflächenbehandlung der Carbonfaser vor der Beschichtung. (9) In diesem Kapitel sollen unterschiedliche experimentelle Aspekte bei der elektrochemischen Aktivierung der Carbonfaser mit dem Elektrolyten Ammoniumhydrogencarbonat beleuchtet werden.

5.1 Referenzsysteme

Als Basis für die experimentellen Untersuchungen zur Bewertung des Effekts der elektrochemischen Aktivierungen müssen die Referenzsysteme, die unbehandelte Carbonfaser und die standardaktivierte Carbonfaser aus dem Serienprozess von SGL ACF in Moses Lake, einer grundlegenden chemischen Charakterisierung unterzogen werden.

5.1.1 Chemische Charakterisierung des Referenzsystems

Zur chemischen Beschreibung der Referenzsysteme wird zunächst eine Elementaranalyse (ELA) durchgeführt, welche der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Volumenstruktur dient. Durch die Elementaranalyse lassen sich die prozentualen Anteile der unterschiedlichen Elemente der Carbonfaser bestimmen. Die atomaren Anteile sind in Tabelle 7 gelistet. Der Großteil der Carbonfaser besteht aus Kohlenstoff (94,5 at%), während der Stickstoffanteil 5,3 at% beträgt und der Sauerstoffanteil bei nur 0,1 at% liegt. Der Wasserstoffanteil ist vernachlässigbar gering. Betrachtet man den Herstellungsprozess der Carbonfaser aus Polyacrylnitril erscheint es folgerichtig, dass durch die unvollständige Graphitisierung ein relativ hoher Anteil an Stickstoff im Carbonfaserinneren verbleibt. Die Analyse der Carbonfaseroberfläche und die Bestimmung der Verhältnisse der funktionellen Gruppen werden mit Hilfe der XPS-Messungen bewertet. Betrachtet man das XPS-Übersichtsspektrum einer unbehandelten Carbonfaser, so zeigt dies drei Hauptkomponenten – Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff (Abbildung 37). Wasserstoff kann mittels XPS nicht detektiert werden. Am dominantesten ist wieder der Kohlenstoffanteil mit 96,9 at%. Jedoch übersteigt der mittels XPS detektierte Wert für den Sauerstoff (1,8 at%) den des Stickstoffs (1,3 at%). Der Stickstoffanteil ist deutlich reduziert und der Sauerstoffanteil deutlich erhöht im Vergleich zur ELA. Der Stickstoff liegt bereits im System vor, der Sauerstoff muss von außen zugeführt werden und ist somit vornehmlich an der Oberfläche gebunden. Die große Diskrepanz der Stickstoffanteile in der Elementaranalyse und bei den XPS-Daten könnte damit zusammenhängen, dass sich während des Produktionsprozesses der Stickstoffanteil am äußeren Rand der Carbonfaser leichter verflüchtigt als der Stickstoff im Carbonfaserinneren. (42)

Tabelle 7: Elementarzusammensetzung (ELA) der Carbonfaser und Oberflächenzusammensetzung der unbehandelten Carbonfaser ermittelt mittels XPS.

Unbehandelt	C [at%]	O [at%]	N [at%]	H [at%]
ELA	94,54 ± 0,25	0,06 ± 0,01	5,28 ± 0,17	0,12 ± 0,01
XPS	96,9 ± 0,76	1,8 ± 0,72	1,3 ± 0,38	-

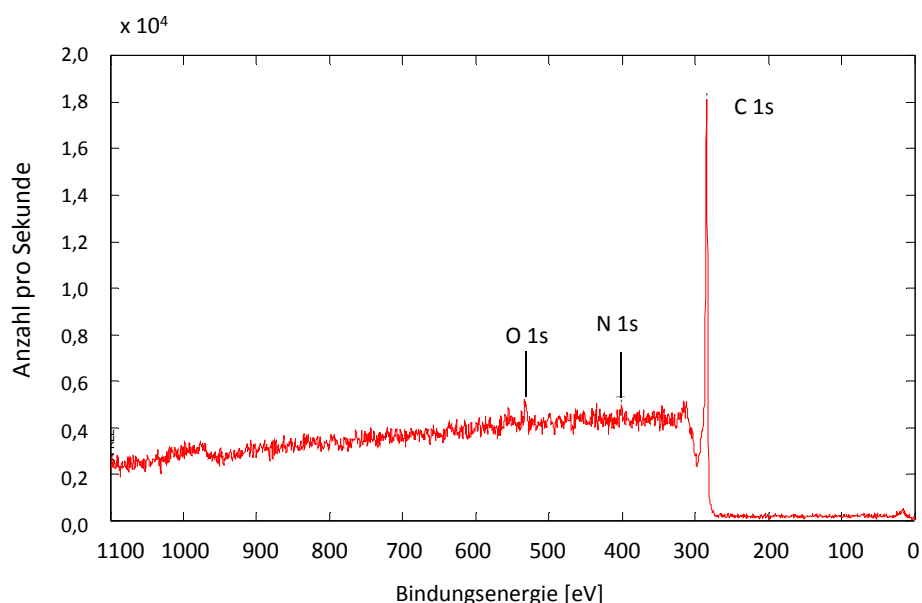


Abbildung 37: XPS-Übersichtsspektrum einer unbehandelten Carbonfaser.

Des Weiteren wurde ein geringfügiger Anteil von Silizium auf der Carbonfaseroberfläche detektiert. Silizium kann durch eine nicht vollständige Verbrennung der Precursorschichte auf der Carbonfaser verbleiben. Da der Siliziumanteil unter 0,2 at% liegt, wird er nicht weiter in Betracht gezogen. Die Angaben zur Zusammensetzung der Carbonfaseroberfläche beschränken sich folglich auf die Beschreibung der drei Hauptkomponenten: Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel bei saurer Aktivierung.

Tabelle 8: XPS-Daten der unbehandelten, aktivierten und hoch aktivierten Carbonfaser.

Zusammensetzung	C [at%]	O [at%]	N [at%]
Graphit	99,4 ± 0,18	0,6 ± 0,18	
Unbehandelt	96,9 ± 0,76	1,8 ± 0,72	1,3 ± 0,38
Aktiviert	92,5 ± 1,68	6,3 ± 1,43	1,2 ± 0,56

In Tabelle 8 sind die XPS-Daten für den Kohlestoff-, Sauerstoff- und Stickstoffanteil gelistet. In Abbildung 38 sind die entsprechenden C1s-Spektrum von Graphit (0,6 at% Sauerstoff) sowie das von einer unbehandelten (1,8 at% Sauerstoff) und einer standardaktivierten (6,3 at% Sauerstoff) Carbonfaser übereinander gelegt. Die meisten kommerziell aktivierten Carbonfasern zeigen eine Sauerstoffkonzentration zwischen 6-8 at% auf der Carbonfaseroberfläche. (25)

Im Folgenden sollen einige Aspekte bezüglich des Fittens der C1s-Spektren der Carbonfasern diskutiert werden. Der Shift des Hauptpeaks der Carbonfasern gegenüber dem Graphit um 0,3 eV zu höheren Bindungsenergien entspricht der Literatur. (87) Die Carbonfaser besitzt eine graphitische Grundstruktur. Durch die Heteroatome und die Defektstellen an der Oberfläche kommt es allerdings zu Störungen im Graphitgitter und folglich zu Kohlenstoffatomen, die im aromatischen oder aliphatischen Kohlenstoffverbund vorliegen und somit den Hauptpeak zu höheren Bindungsenergien shiften. Die Detektion der Schulter zu höheren Bindungsenergien ist den sauerstoff- und stickstoffhaltigen Gruppen auf der Oberfläche zuzuschreiben. Die Schulter ist für die Carbonfasern stärker ausgeprägt als für Graphit, da das Graphit nur ein Drittel des Sauerstoffanteils der unbehandelten Carbonfaser aufweist.

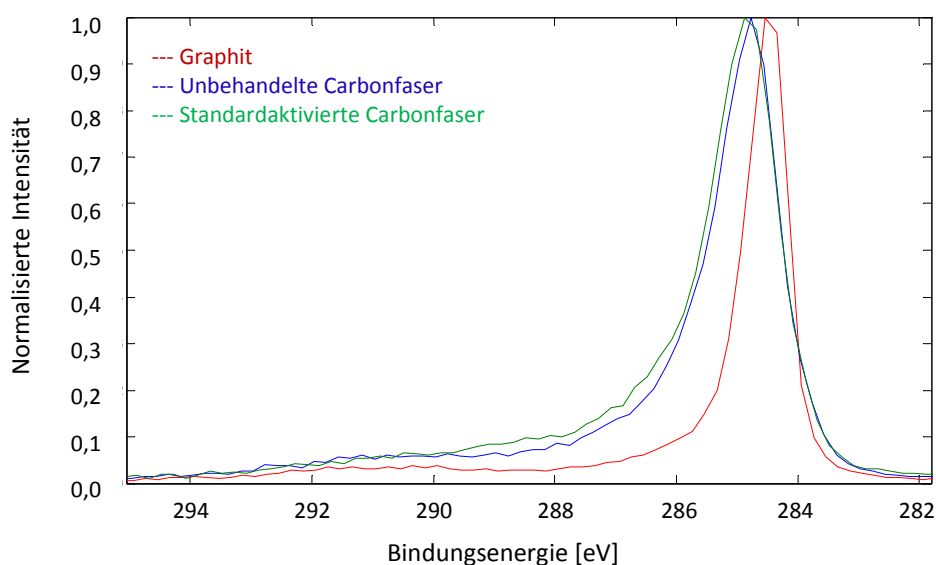


Abbildung 38: C1s-Spektren von Graphit, einer unbehandelten und einer standardaktivierten Carbonfaser.

Eine weitere interessante Beobachtung bei der Betrachtung der C1s-Spektren in Abbildung 38 ist, dass die unbehandelte und die standardaktivierte Carbonfaser eine sehr ähnliche Peakform aufweisen, obwohl für die standardaktivierte Carbonfaser die drei- bis vierfache Menge an Sauerstoff auf der Oberfläche detektiert wird. Das Auftreten von zwei quantenmechanischen Effekten muss bei der Interpretation der Peakform und der Fitergebnisse berücksichtigt werden.

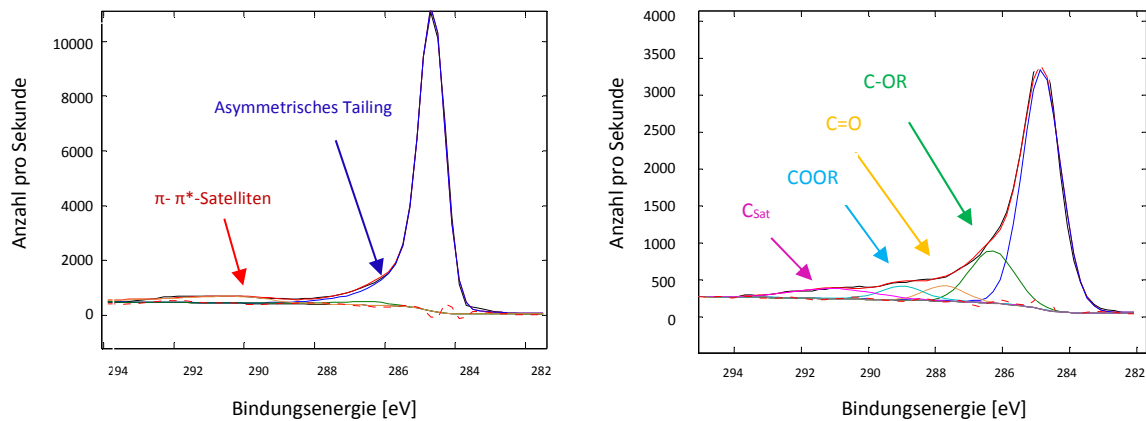


Abbildung 39: Links: C1s-Fitspektrum von Graphit zur Darstellung des asymmetrischen Tailings und der π - π^* -Satelliten. Rechts: C1s-XPS-Spektrum der unbehandelten und standardaktivierten Carbonfaser mit den Fitkurven.

Betrachtet man das Fit-Spektrum des C1s-Spektrums des Graphits (Abbildung 39 links), sind die sogenannten π - π^* -Satelliten und das asymmetrische Tailing des Hauptpeaks zu beobachten. Die Herkunft dieser zwei Effekte soll kurz skizziert werden.

Die Entstehung der π - π^* -Satelliten beruht auf dem Shake-up Effekt. Während der Relaxation (Umordnung der Valenzelektronen bei der Emission eines Photoelektrons) kann ein Elektron in ein höheres, unbesetztes Niveau oberhalb der Fermikante angeregt werden (Shake-up). Die kinetische Energie des Photoelektrons wird dann um den zur Elektronenanregung nötigen Energiebetrag reduziert. Ein solcher Zweielektronenprozeß führt in der Regel zu einer diskreten Struktur bei reduzierten kinetischen Energien, den sogenannten Shake-up Satelliten. Für aromatische Systeme findet man meist Shake-up-Satelliten, die auf einen π - π^* -Übergang zurückzuführen sind. (123)

Bei leitenden Verbindungen ist ein asymmetrisches Tailing des Hauptpeaks zu beobachten. Tailing im Zusammenhang mit XPS-Spektren bezeichnet allgemein das Auslaufen des XPS-Peaks durch unterschiedliche Effekte, wie der Linienbreite der Energieniveaus, der Auflösung des Spektrometers, der Linienbreite der Röntgenröhre usw. Dieser Verlauf kann normalerweise mit der Gauss-Lorenzverteilung mathematisch beschrieben werden. Der asymmetrische Anteil deutet darauf hin, dass neben der Photoemission, die eine normale Gauss-Lorenzverteilung hervorruft, weitere Effekte eintreten, die zum Energieverlust der Elektronen führen. In einem Metall oder Halbleiter, z.B. Graphit, also einer Verbindung mit unbesetzten Bändern in der Nähe des Fermi-niveaus kommt es zu besagtem Phänomen. Da die Bandlücke zwischen diesen Bändern relativ klein ist, ist der kinetische Energieverlust sehr gering und durch die Bandstruktur einer energetischen Breite unterworfen. Im Graphit und bei der Carbonfaser treten jeweils beide beschriebene Effekte auf.

Aus Abbildung 38 ist zu erkennen, dass es durch das asymmetrische Tailing des graphitischen Peaks der Carbonfaser zu einer Überlagerung mit den Energiezuständen der emittierten Elektronen der höheren Oxidationsstufen kommt. (87) Durch eine höhere Aktivierung der Carbonfaser und der zunehmenden Zerstörung der leitenden Graphitstruktur an der Oberfläche wird der Effekt des Tailings reduziert. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass es bei unterschiedlichen Aktivierungsstufen der

Carbonfaser zu unterschiedlich stark ausgeprägten Überlappungen von primären und sekundären Photoemissionseffekten kommt. Verdeutlicht wird dies bei der Betrachtung der unbehandelten und der standardaktivierten Carbonfaser und deren sehr ähnlicher Peakform (Abbildung 38). Da die mathematische Beschreibung zur Korrektur dieses Effekts sich als komplex erweist, wird für die Interpretation der XPS-Spektren und der Fitergebnisse folgende Prämisse zugrunde gelegt: Der Anteil des asymmetrischen Tailings kommt beim Fitten von Carbonfasern, abhängig von der Aktivierung, unterschiedlich stark zum Tragen, daher müssen die Fitdaten immer in Kombination mit dem Sauerstoffabsolutgehalt betrachtet werden. Zudem ist zu beachten, dass ein gewisser Anteil der Peakflächen der sauerstoffhaltigen Gruppen zu den nicht separat angefitteten Stickstoffverbindungen gehört und dass manche Sauerstoffspezies an zwei Kohlenstoffatome gebunden sind, wie der Ether-Sauerstoff oder der Ester-Sauerstoff (nicht die Carbonylgruppe), und andere nur an einem Kohlenstoffatom. Somit tragen diese unterschiedliche stark zur Intensitätserhöhung des Integrals bei, was die eigentlichen Verhältnisse der funktionellen Gruppen verzerrt.

Die entsprechenden Peakflächenanteile des Fits des C1s-Spektrums sind in Tabelle 9 gelistet. Auch aus diesen Daten wird deutlich, dass sich trotz der relativ unterschiedlichen Sauerstoffanteile auf der Oberfläche die Anteile der funktionellen Gruppen nur geringfügig unterscheiden, vor allem die Fits für die unbehandelte und die aktivierte Carbonfaser liegen im Rahmen des Fehlers auf demselben Niveau. Berücksichtigt man die Verdreifachung des Sauerstoffabsolutgehalts von der unbehandelten zur aktivierten Carbonfaser kann man davon ausgehen, dass auch die entsprechenden sauerstoffhaltigen Gruppen sich etwa verdreifacht haben. Für die zwei hier betrachteten Carbonfasern ist ein Abfall der Flächenanteile der unterschiedlichen funktionellen Gruppen, von der niedrigsten zur höchsten Oxidationsstufe, zu beobachten, also $C_{C-OR} > C_{C=O} > C_{COOR}$. Zum vereinfachten Vergleich der Entwicklung der funktionellen Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche werden die Integrale der sauerstoffhaltigen Gruppen bei Bedarf ins Verhältnis zueinander gesetzt, also z.B. $C_{C-OR} : C_{Ogesamt}$. Kein Anstieg ist für den Stickstoffgehalt der aktivierten Carbonfaser gegenüber der unbehandelten Carbonfaser zu beobachten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es zu keiner Bildung von neuen stickstoffhaltigen Gruppen kommt, sondern der Großteil des detektierten Stickstoffs vom Precursor stammt.

Tabelle 9: XPS-Fitdaten von Graphit, der unbehandelten und der aktivierten Carbonfaser.

C1s-Fit	C-C [%]	C-OR [%]	C=O [%]	COOR [%]	C_{Sat.} [%]
Graphit	77,7± 0,2	13,4± 0,1	1,8± 0,1	1,8± 0,1	5,3± 0,1
Unbehandelt	70,5 ± 1,2	16,2 ± 0,9	3,9 ± 0,2	3,6 ± 0,2	5,8 ± 0,6
Aktiviert	71,8 ± 2,2	16,0 ± 1,5	3,9 ± 0,3	3,4 ± 0,5	4,9 ± 0,6

5.2 Elektrochemische Untersuchung der Carbonfaser

Die Erzeugung von funktionellen Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche kann durch die elektrochemische Aktivierung gesteuert werden. Eine detaillierte Beschreibung der Abhängigkeit der Parameter und der resultierenden Grenzflächenreaktionen konnte allerdings bisher noch nicht gegeben werden. Zur Klärung dieser Fragestellung beginnt die Arbeit mit der elektrochemischen Betrachtung der unbehandelten Carbonfaser.

5.2.1 Identifikation der Oxidationspotentiale mittels Cyclovoltammetrie

Durch den elektrochemischen Aktivierungsprozess werden sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche erzeugt. Zur Identifikation von Oxidationspotentialen für die unterschiedlichen Oxidationsstufen wird in der Elektrochemie die Cyclovoltammetrie herangezogen. Um die Aussagekraft der Messergebnisse zu erhöhen, soll versucht werden, durch die Kopplung der Cyclovoltammetriemessungen mit den XPS-Daten die Reaktionen an der Carbonfaseroberfläche zu entschlüsseln.

Zunächst wird eine klassische Dreiecksspannung appliziert und die Änderungen im Stromfluss verfolgt. In Abbildung 40 ist das resultierende Cyclovoltogramm gezeigt. Anstatt scharfer und charakteristischer Oxidationspeaks sind flache und weit auslaufende Strukturen zu erkennen, ohne ein eindeutiges Maximum. Der Zyklus wurde fünfmal durchlaufen, wobei der Stromverlauf zwischen dem ersten und dem letzten Zyklus keine Veränderungen zeigt. In der Literatur sind vergleichbare Cyclovoltammogramme zu finden. (124) (76) (125) In Ref. (76), in dem es um die elektrochemische Oxidation von Glassy Carbon geht, wurden die Cyclovoltammetriemessungen mit Infrarotmessungen gekoppelt, um die entstehenden Spezies zuordnen zu können. Es wurden drei unterschiedliche Stufen identifiziert, die im Cyclovoltammogramm in Abbildung 40 gekennzeichnet sind. Die 1. Struktur repräsentiert die Oxidation bereits vorhandener sauerstoffhaltiger Gruppen. Bei der 2. Struktur nimmt die Anzahl von Carbonyl- und Carboxylgruppen zu. Beim Anstieg ab etwa 1,2 V (3. Struktur) kommt es zur Zersetzung von Wasser (Gasentwicklung), die mit einer vergleichsweise schnellen Oxidation der Carbonfaseroberfläche einhergeht. Es lassen sich ähnliche Strukturen wie bei Ref. (76) im Cyclovoltammogramm identifizieren.

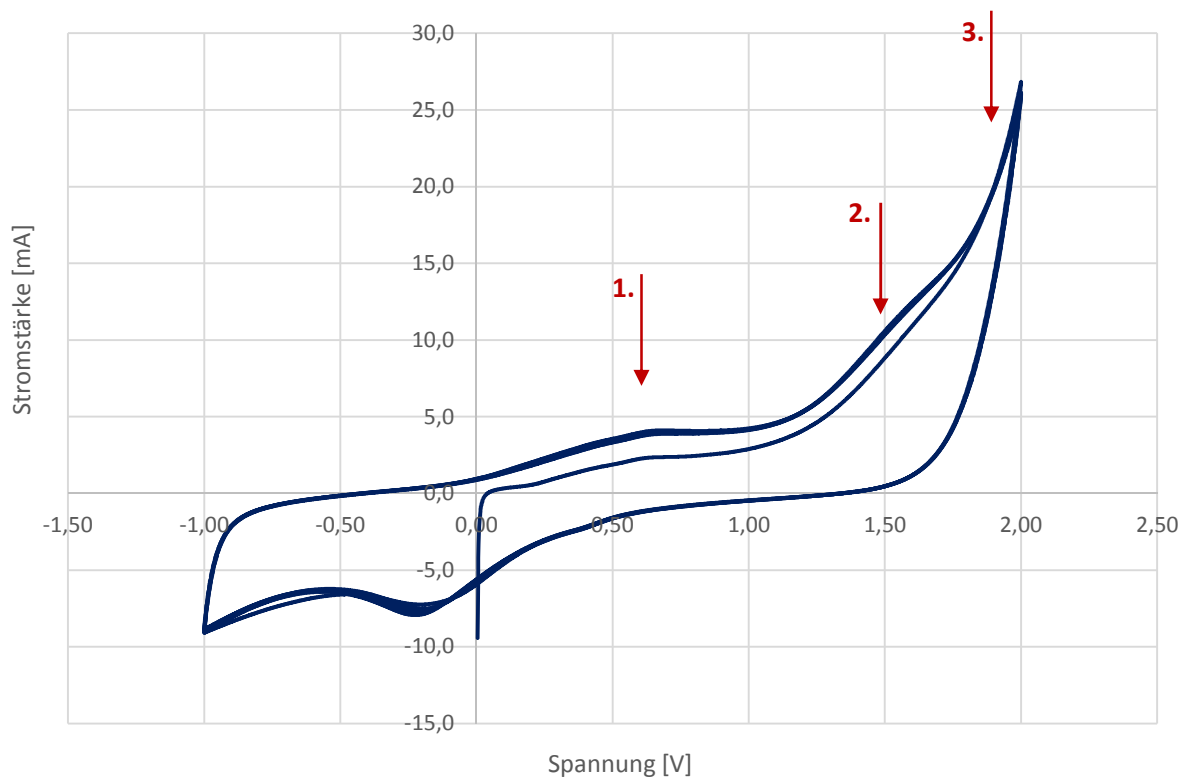


Abbildung 40: Cyclovoltammogramm (-1,0 V bis 2,0 V) einer unbehandelten Carbonfaser in Ammoniumhydrogencarbonat bei einer Leitfähigkeit von 30 mS/cm.

Es kann angenommen werden, dass ähnliche Prozesse wie bei Glassy Carbon an der Oberfläche der Carbonfaser während der elektrochemischen Aktivierung ablaufen. Dies erklärt die flachen, weit auslaufenden Strukturen anstatt der erwarteten Peaks im gemessenen Cyclovoltammogramm. Es gibt für die Bildung einer bestimmten funktionellen Gruppe auf der Carbonfaseroberfläche nicht das eine Oxidationspotential, sondern durch die Vielzahl an chemisch unterschiedlichen Ausgangszuständen eine gewisse energetische Breite für die Oxidationsreaktion. Im kathodischen Bereich des Cyclovoltammogramms ist ein deutlicher Reduktionspeak zu erkennen, ebenfalls von identischer Ausprägung bei allen fünf Zyklen. Die Existenz von anodischen und kathodischen Peaks zeigt, dass die funktionellen Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche elektrochemisch aktiv sind. Ähnliche Befunde sind auch in der Literatur vermerkt. (41) (76)

Die Carbonfasern wurden nach dem Durchlaufen der fünf Zyklen aus der Cyclovoltammetrie zelle entnommen, mit destilliertem Wasser gespült und mittels XPS analysiert. Auf der Carbonfaseroberfläche ist ein Sauerstoffabsolutgehalt von 14,7 at% zu detektieren. Dies entspricht einem deutlichen Anstieg im Vergleich zu der unbehandelten Carbonfaser (1,8 at%). Im Folgenden soll versucht werden, die Teilreaktionen während der elektrochemischen Aktivierung zu analysieren und zu identifizieren. Es wird erneut die Dreiecksspannung an jeweils frische Carbonfaserbündel angelegt. Vor Beendigung des ersten Zyklus wird die Messung bei unterschiedlichen Potentialen gestoppt und

das Carbonfaserbündel entnommen. Jede Messung beginnt dabei wieder bei einem Potential von 0 V. Sämtliche Daten sind in der Tabelle 32 und Tabelle 33 im Anhang auf Seite 142 zu finden. In Abbildung 41 sind die Werte für den Sauerstoffabsolutgehalt und für den Stickstoffgehalt der unterschiedlichen Endspannungen geplottet. Der Sauerstoffgehalt schwankt für alle Carbonfasern um etwa 7,0 at%, unabhängig von der Spannung, bei der die Carbonfasern entnommen wurde. Signifikante Unterschiede im Sauerstoffgehalt sind nicht zu erkennen. Der Stickstoffgehalt schwankt verhältnismäßig stark zwischen 0,4 und 2,1 at%. Er zeigt aber keine eindeutige Tendenz in Abhängigkeit von der Endspannung. Selbst für das Carbonfaserbündel, das fünf Cyclovoltammetriezyklen durchlaufen hat, liegt der Stickstoffgehalt innerhalb der Standardabweichung der unbehandelten Carbonfasern.

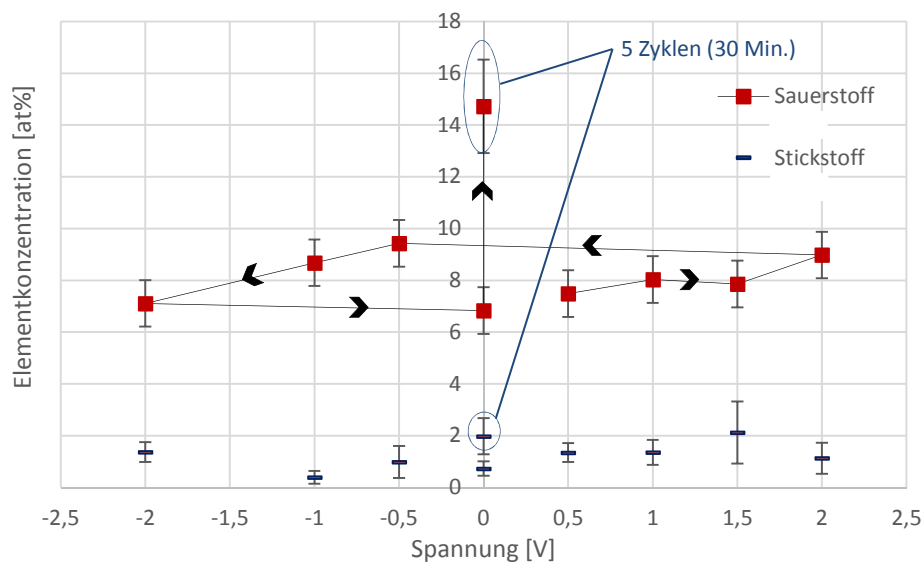


Abbildung 41: Sauerstoff- und Stickstoffgehalt auf der Carbonfaseroberfläche aufgetragen gegen die Endspannung.

Der Sauerstoffabsolutgehalt zeigt zwar innerhalb der durchgeführten Untersuchung in der elektrochemischen Zelle keine signifikante Veränderung, im Vergleich zu der unbehandelten Carbonfaser hat sich sein Wert jedoch verdreifacht. Der hohe Sauerstoffanteil von 14,7 at% auf der Carbonfaseroberfläche nach dem fünften Cyclovoltammetriezyklus konnte im Rahmen der frühzeitig unterbrochenen elektrochemischen Aktivierungen im ersten Zyklus nicht wieder erzielt werden.

Dies deutet darauf hin, dass eine Aktivierung mit 6-8 at% Sauerstoff, wie er auch in der Literatur oft auf den Carbonfaseroberflächen oder bei der kommerziell erhältlichen Carbonfasern detektiert wird, bereits bei sehr niedrigen Spannungen erzielt wird. Über einen verhältnismäßig langen Zeitbereich findet keine signifikante Veränderung des Sauerstoffgehalts statt. Erst wenn die Carbonfaser die 5 Zyklen durchlaufen hat, was einer Verweildauer in der elektrochemischen Zelle von 30 Minuten entspricht, ist eine deutliche Zunahme der Sauerstoffspezies auf der Carbonfaseroberfläche zu detektieren. Der Einflussfaktor Zeit spielt wohl eine Rolle bei der Carbonfaseraktivierung, allerdings in einem Zeitbereich, der weit über den im industriellen Maßstab zum Einsatz kommenden Zeitskalen (30 Minuten) liegt. Bei der Serienaktivierung der Carbonfaser liegen die Aktivierungszeiten zumeist im ein-

bis zweistelligen Sekundenbereich. Diese späte beobachtete Zunahme des Sauerstoffgehalts nach 30 Minuten ist auf eine Aktivierung der reaktionsträgeren Kohlenstoffatome zurückzuführen. (38) (41) (126)

5.2.2 Chronoamperometriemessungen zur Identifikation der Oberflächenreaktionen

Durch die Cyclovoltammetriemessungen konnten erste Beobachtungen bezüglich der Sauerstoffentwicklung auf der Carbonfaseroberfläche gemacht werden. Zur Entschlüsselung der potentialabhängigen Reaktionen und Prozesse an der Grenzfläche müssen weiterführende Untersuchungen angestellt werden. Diesmal wird anstatt der Dreiecksspannung, für 15 Sekunden nur ein bestimmtes Potential an den Carbonfasern appliziert (Chronoamperometrie). Ziel ist es, den Effekt der Aktivierung, der unterschiedlichen Potentialen geschuldet ist, identifizieren zu können.

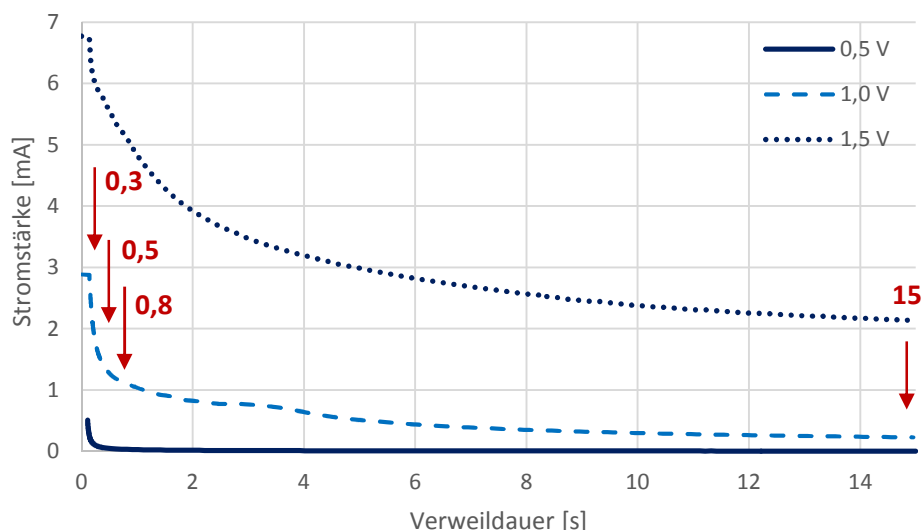


Abbildung 42: Chronoamperometriemessungen, exemplarisch dargestellt für Spannungen von 0,5, 1,0 und 1,5 V.

In Abbildung 42 ist der Stromabfall für unterschiedliche Potentiale geplottet. Abhängig von der applizierten Spannung, stellt sich für alle Spannungen ab etwa 15 Sekunden ein konstanter Stromfluss ein. Durch die XPS Messungen soll überprüft werden, ob die unterschiedlichen Spannungen zwischen -2,0 V und +2,0 V, nach jeweils 15 Sekunden, unterschiedliche Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche erzeugen.

Abbildung 43 zeigt den Sauerstoffabsolutgehalt und die Flächenanteile der funktionellen Gruppen in Abhängigkeit von der anliegenden Spannung bei der amperimetrischen Behandlungen der Carbonfaserbündel. In der Tabelle 33 und der Tabelle 34 sind die Daten im Anhang auf Seite 142 gelistet. Für die unterschiedlichen anodischen Potentiale zeigen sich keine signifikanten Unterschiede, weder im Sauerstoffabsolutgehalt noch im Stickstoffgehalt. Der Sauerstoff zeigt den zuvor beobachteten Anstieg auf die 7 bis 8 at% Sauerstoff im anodischen Bereich, während im kathodischen

Bereich der Sauerstoffabsolutgehalt nur bei 4-5 at% Sauerstoff liegt. Durch die Wasserelektrolyse kommt es an der Kathode zur Bildung von Hydroxidionen. Diese können mit den reaktiven Eck- und Defektstellen der Carbonfaseroberfläche reagieren und genauso sauerstoffhaltige Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche ausbilden. Der hohe Sauerstoffanteil, der zuvor im kathodischen Bereich (Abbildung 41) beim Durchfahren einer Dreiecksspannung erzielt wurde, hingegen beruht auf den zuvor gebildeten Sauerstoffspezies im anodischen Bereich. Der nicht eingezeichnete Stickstoffanteil liegt für alle Parametersets konstant bei etwa 1-2 at%.

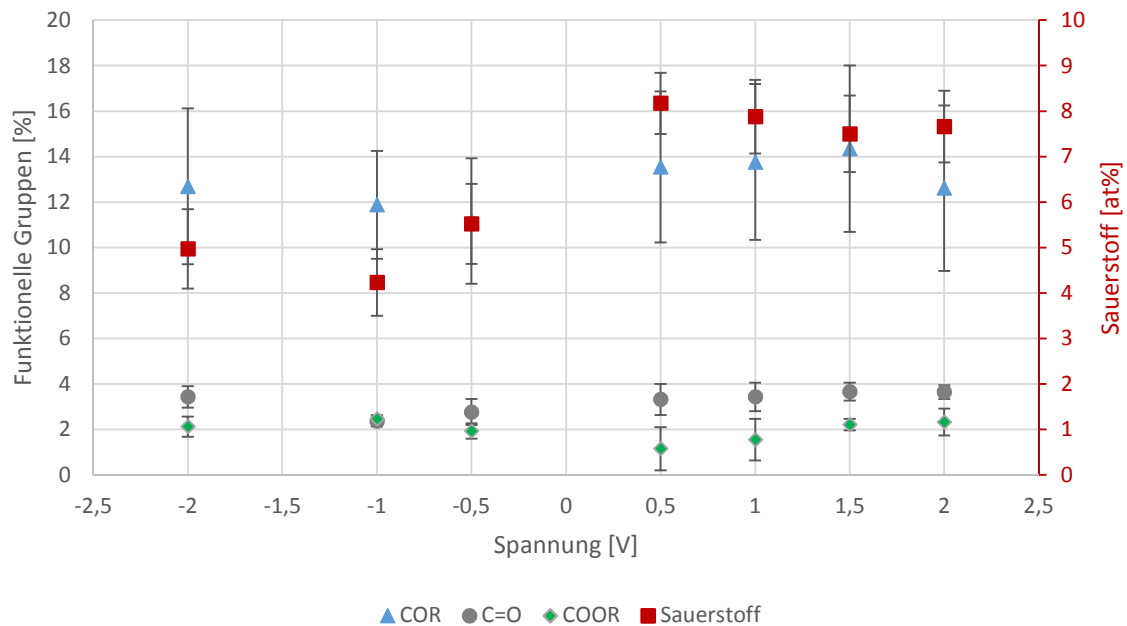


Abbildung 43: Sauerstoffabsolutgehalt und der Anteil der funktionellen Gruppen in Abhängigkeit von der anliegenden Spannung bei der amperimetrischen Behandlungen der Carbonfaser.

Betrachtet man die Entwicklung der funktionellen Gruppen in Abhängigkeit von der anliegenden Spannung, so ist im anodischen Bereich eine leichte Abnahme der Hydroxylgruppen und eine Zunahme der Carboxylgruppen in Abhängigkeit von der Spannung zu beobachten. Die Carbonylgruppen zeigen ein konstantes Niveau von einem Flächenanteil von etwa 3,5 % während der Anteil der Carboxylgruppen von 1,1 % auf 2,3 % mit zunehmender Spannung steigt. Allerdings liegt der Anteil der Carboxylgruppen für alle Spannungen unter dem der Carbonylgruppen, und für alle Spannungen ist der Anteil der Hydroxylgruppen am dominantesten mit Flächenanteilen von bis zu 14,1 %. Im Vergleich zu den anodisch oxidierten Carbonfasern sind im kathodischen Bereich keine eindeutigen Tendenzen für die drei sauerstoffhaltigen Gruppen zu beobachten. Die Carbonylgruppen liegen bei etwa 3,0 % und die Carboxylgruppen bei 2,0 %. Betrachtet man die Ergebnisse unter der Berücksichtigung, dass die kathodisch oxidierten Carbonfasern nur etwa die Hälfte des Sauerstoffabsolutgehalts der anodisch oxidierten haben, also etwa 4 at% anstatt 8 at% Sauerstoff, wird deutlich, dass auch der Anteil der funktionellen Gruppen bei den kathodisch oxidierten Carbonfasern nur bei etwa der Hälfte des erreichten Levels der anodisch oxidierten Carbonfasern liegen können.

Als nächstes soll noch betrachtet werden, ob die Entwicklung der funktionellen Gruppen für ein Potential weiter aufgeschlüsselt werden kann. Dazu wird die amperimetrische Messung für 1,0 V zeitaufgelöst wiederholt, die zeitlichen Stufen sind in Abbildung 42 durch die roten Pfeile markiert. Der Strom erfährt einen rapiden Abfall innerhalb der ersten ein bis zwei Sekunden. Um zu überprüfen, ob der rapide Abfall in Verbindung mit unterschiedlichen Reaktionsmechanismen auf der Carbonfaseroberfläche steht, wurde die Entwicklung des Sauerstoffsignals für die erste Sekunde genauer untersucht. Ergänzend wurden weitere Messungen für längere Verweildauern bis zu 300 Sekunden durchgeführt.

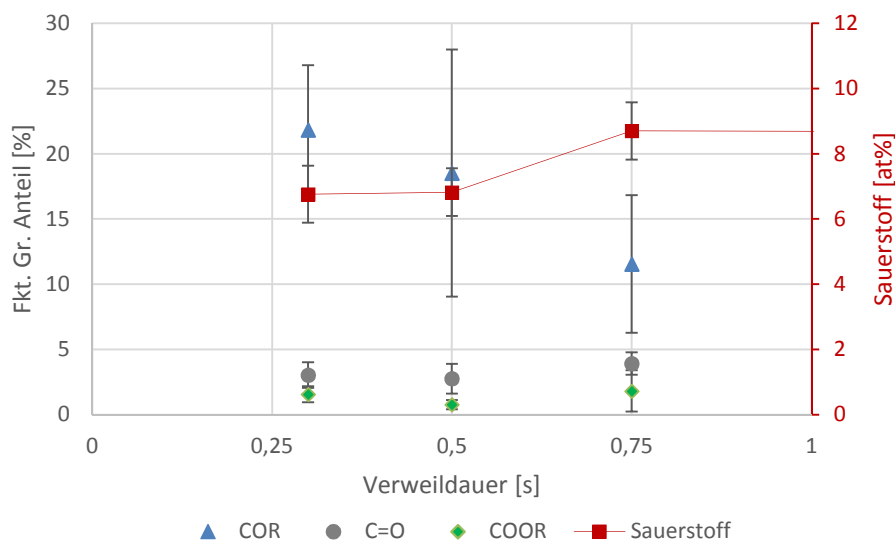


Abbildung 44: Sauerstoffabsolutgehalt und der Anteil der funktionellen Gruppen in Abhängigkeit der Zeit bei der amperimetrischen Behandlungen der Carbonfaser bei 1,0 V zwischen 0 und 1 Sekunde.

In der Abbildung 44 ist der Sauerstoffabsolutgehalt zusammen mit den Flächenanteilen der funktionellen Gruppen innerhalb der 1. Sekunde geplottet. Es fällt auf, dass bereits nach 0,3 s eine Aktivierung mit fast 7 at% Sauerstoff auf der Carbonfaseroberfläche erzielt wird. Nach 0,75 Sekunden ist der Sauerstoffgehalt nochmals leicht gestiegen auf 8,7 at%. Dies entspricht dem Sauerstoffgehalt der Carbonfaser nach 15 Sekunden, d.h. das lokale Maximum des Sauerstoffgehaltes für eine Spannung von 1,0 V wird bereits nach 0,75 Sekunden erreicht. Die Generierung des Sauerstoffs auf der unbehandelten Carbonfaseroberfläche bei der elektrochemischen Aktivierung ist demnach ein instantaner Prozess, zumindest für das hier gegebene zeitliche Auflösungsvermögen. Hingegen ist bei der Entwicklung der funktionellen Gruppen ein Anstieg der höheren Oxidationsstufen innerhalb der ersten Sekunde auf der Carbonfaseroberfläche zu beobachten. Bei der Betrachtung der Anteile der funktionellen Gruppen nach 0,75 Sekunden sinkt der Anteil der Hydroxylgruppen von 18 auf 14 % zu Gunsten der Carbonyl- und Carboxylgruppen von etwa 3 auf 4 % und von 1 auf 2%.

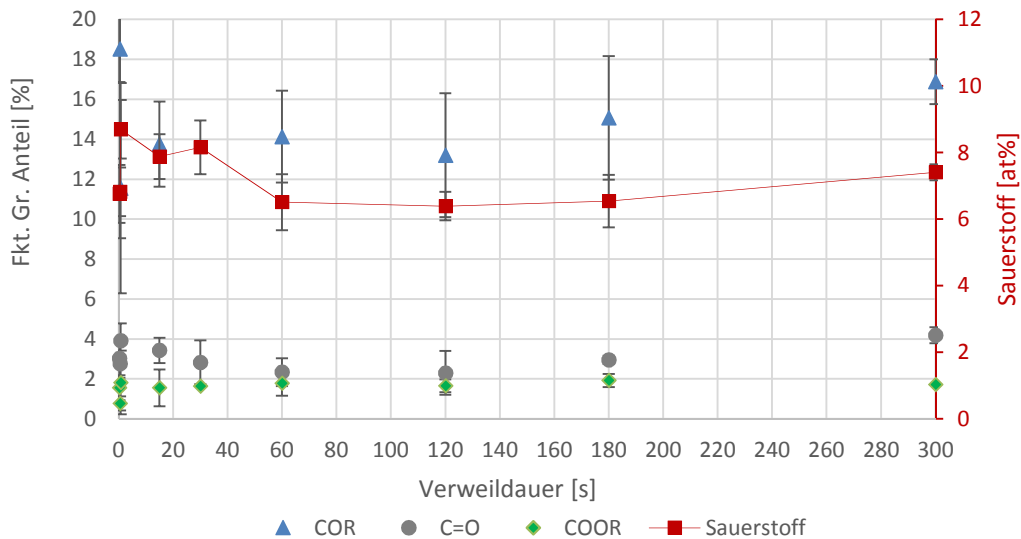


Abbildung 45: Sauerstoffabsolutgehalt und der Integralanteil der funktionellen Gruppen in Abhängigkeit der Zeit bei der amperimetrischen Behandlungen der Carbonfaser bei 1,0 V zwischen 0 und 300 Sekunden.

Nach der 1. Sekunde sinkt der Sauerstoffabsolutgehalt im Zeitraum von einer halben Minute wieder von 8,0 at% auf etwa 6,5 at%. Ansonsten sind der Sauerstoffabsolutgehalt sowie die Verhältnisse der funktionellen Gruppen relativ konstant. Die Werte sind in Abbildung 45 geplottet und im Anhang in der Tabelle 35 und Tabelle 36 zu finden. Die beobachteten Schwankungen des Sauerstoffabsolutgehalts können durch unterschiedliche Tatsachen hervorgerufen werden. Zum einen sind die punktuellen XPS-Messungen auf der Carbonfaseroberfläche und deren Heterogenität zu nennen. Zum anderen kann es zunächst zur Oxidation von stark defektbelasteten Bereichen kommen, die sich von der Carbonfaser lösen. Erst anschließend wird das stabile graphitische Kohlenstoffgerüst oxidiert, was zum beobachteten stationären Zustand von 6-8 at% Sauerstoff führt, bei denen vorrangig die leicht zugänglichen Eck- und Defektstellen oxidiert werden. (41) (76) (126)

Es konnte folglich gezeigt werden, dass kleinste Spannungen, geringste Stromstärken und minimale Aktivierungszeiten ausreichen für eine Erhöhung der sauerstoffhaltigen Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche von 1,3 at% Sauerstoff auf 6-8 at% Sauerstoff im anodischen Aktivierungsbereich. Da selbst bei einer Verweildauer von 300 Sekunden kein weiterer Anstieg des Sauerstoffgehalts zu erkennen ist, ist dies offenkundig ein stationärer Zustand für den betrachteten Parameterraum. (76) Erst nach 30 Minuten wurde ein weiterer Anstieg des Sauerstoffabsolutgehalts beobachtet, dies deutet darauf hin, dass diese Sauerstofferhöhung von einem Aufbrechen des stabileren graphitischen Gitters der Carbonfaser ausgelöst wird.

5.3 Parameterstudie beim statischen Aktivierungsprozess der Carbonfaser

Mit Hilfe der Aktivierungszelle soll eine Parameterstudie zur Bewertung des Einflusses der Verweildauer und der anliegenden Spannung auf die chemische Zusammensetzung der Carbonfaseroberfläche beim statischen Aktivierungsprozess durchgeführt werden. Zunächst sollen aber einige verwendete Begriffe eingeführt und erläutert werden. Diese ermöglichen es, die Ergebnisse der drei Aktivierungssysteme - elektrochemische Zelle, Aktivierungszelle und Pilotanlage - miteinander zu vergleichen und somit den Einfluss des verwendeten Systems und des kontinuierlichen Prozesses auf die elektrochemische Oberflächenaktivierung zu bewerten.

5.3.1 Parametervergleich der drei elektrochemischen Behandlungssysteme

Vor der Parameterstudie sollen die applizierten und resultierenden Parameter der drei Carbonfaserbehandlungssysteme verglichen werden. Obwohl in der Aktivierungszelle und der elektrochemischen Zelle dieselben Spannungen appliziert werden bei derselben Leitfähigkeit im Elektrolyten, ist aus den Werten aus der Tabelle 10 zu erkennen, dass die Strom-Spannungswerte der zwei Systeme nicht miteinander korrelieren. Dies liegt zum einen an der erhöhten Anzahl der Filamente die bei den Aktivierungsversuchen in der Aktivierungszelle zum Einsatz kommen. Obwohl dieser Faktor (Anzahl der Filamente) konstant ist, sind deutliche Unterschiede in den Korrelationsfaktoren zu erkennen.

Tabelle 10: Korrelationstabelle zwischen den Stromstärken und der Systemspannung in der elektrochemischen Zelle und der Aktivierungszelle.

Systemsp. [V]	Strom AZ [A]	Strom EZ [mA]	Korrelationsfaktor
0,5	0,04	0,01 mA	4000
1,0	0,1	0,1 mA	1000
1,5	0,14	7,5 mA	20
2,0	0,23	20 mA	10

Aus den Strom-Spannungskennlinien der Aktivierungszelle und der Pilotanlage aus Abbildung 46 ist zu erkennen, dass bei beiden Systemen der Strom mit der anliegenden Spannung steigt, die zwei Kennlinien aber ebenfalls nicht miteinander korrelieren, obwohl bei beiden Systemen ein kompletter Carbonfaserroving, dieselbe Leitfähigkeit im Elektrolyten und dieselbe Systemspannung verwendet werden.

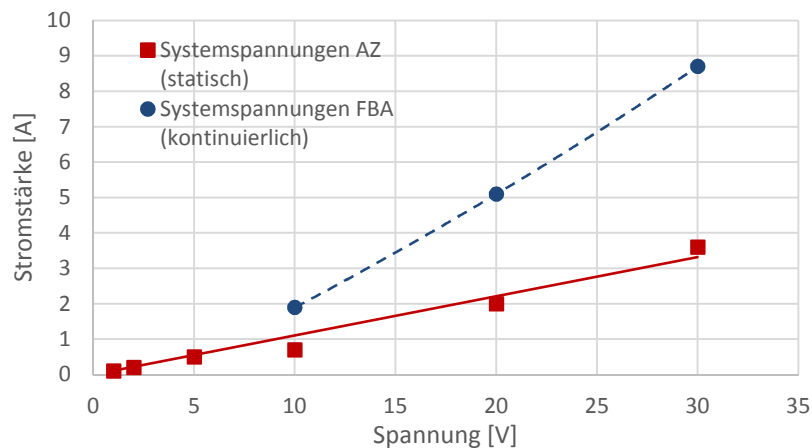


Abbildung 46: Strom-Spannungskennlinie bei der elektrochemischen Aktivierung der Carbonfaser in der Aktivierungszelle (statisch) und der Faserbehandlungsanlage (kontinuierlich), in Ammoniumhydrogencarbonat bei einer Leitfähigkeit von 30 mS/cm.

Es konnte gezeigt werden, dass die Stromstärke neben der angelegten Spannung und der Anzahl der Filamente auch von der Konstruktion der Anlage abhängt, d.h. von Faktoren wie der Geometrie der Anlage, dem Kathodenabstand und dem Spannungsverlust entlang der Carbonfaser. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die resultierende Stromstärke so nicht zum Vergleich der drei Systeme herangezogen werden kann. Daher soll zum Vergleich der Aktivierungsversuche für die drei Systeme die Spannung herangezogen werden.

In der elektrochemischen Zelle konnten relativ definierte Bedingungen hinsichtlich des anliegenden Potentials bei der Carbonfaseraktivierung eingestellt werden. In der Aktivierungszelle und der Pilotanlage ist dies nicht mehr möglich. Die Carbonfaser erfährt einen Potentialverlust entlang des Carbonfaserrovings, der ebenfalls abhängig von der Anlagengeometrie ist. Die applizierte Systemspannung entspricht also nicht automatisch der Spannung, die der Carbonfaserroving bei der elektrochemischen Aktivierung erfährt. Zum Vergleich der Daten aus den drei Behandlungsanlagen soll daher anstatt der angelegten **Systemspannung** die real **anliegende Spannung** verwendet werden, die auch verantwortlich für die Aktivierung des Carbonfaserrovings ist. Für die Aktivierungszelle ist in Abbildung 33 (Seite 38) die Entnahmestelle der Probe für die XPS-Analyse gekennzeichnet. An dieser wurde auch die anliegende Spannung unter Verwendung eines Multimeters ausgelesen, da diese Spannung entscheidend für die Aktivierung der hier entnommenen Probe ist. Die hier anliegende Spannung soll als **Effektivspannung** der Aktivierungszelle bezeichnet werden.

Relevant wird dies bei der Pilotanlage, da sich hier der Carbonfaserroving durch den kontinuierlichen Behandlungsprozess durch das Elektrolytbad bewegt. Der Carbonfaserroving durchläuft somit jede anliegende Spannung des **Spannungsprofils** an der Faserbehandlungsanlage. Abbildung 47 zeigt das simulierte Spannungsprofil des Carbonfaserrovings in der Pilotanlage, das im Rahmen einer Diplomarbeit erarbeitet wurde. (127) Die anliegenden Spannungen im Elektrolytbad zeigen einen polynomischen Verlauf, wie er auch bei der manuellen Messung mit dem Multimeter detektiert wird. Dazu wird an den Punkten a bis e die anliegenden Spannungen bei der Parametervariation manuell

gemessen. Der Punkt a wird als Effektivspannung bei der Faserbehandlungsanlage definiert, sie entspricht der höchsten Spannung, die der Carbonfaserroving bei der Aktivierung in der Faserbehandlungsanlage erfährt.

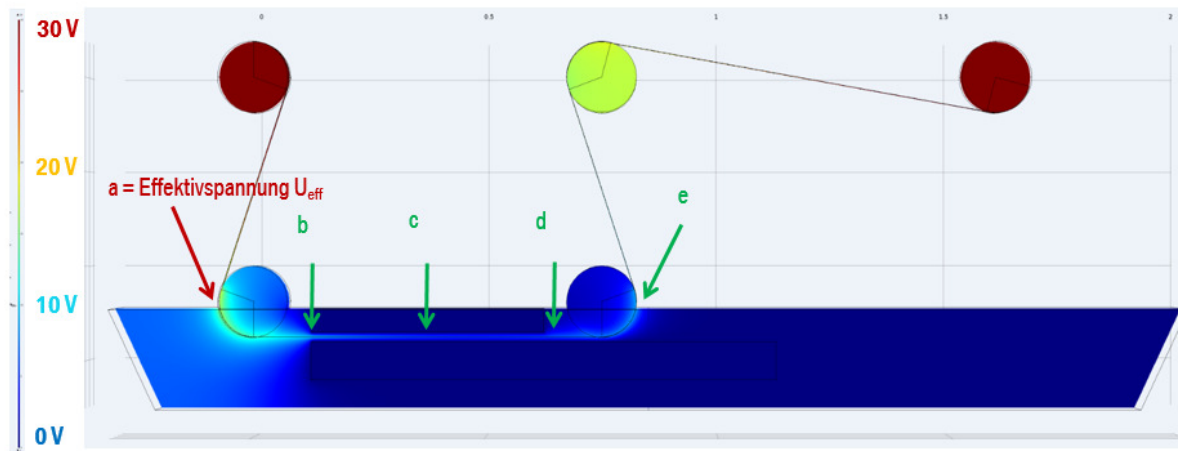


Abbildung 47: Simulation des Spannungsverlaufs entlang des Carbonfaserroving in der Pilotanlage, zusammen mit den experimentellen Messpunkten. (127)

Für den späteren Vergleich der Untersuchungen in der statischen Aktivierungszelle mit den Versuchen im kontinuierlichen Prozess an der Pilotanlage sind daher generell zwei Aspekte besonders relevant. Die gleiche Systemspannung geht nicht mit derselben Effektivspannung einher. Im statischen Aktivierungsprozess erfährt die Carbonfaser an einem bestimmten Punkt auch eine bestimmt anliegende Spannung, während im kontinuierlichen Prozess der Carbonfaserroving ein Spannungsprofil durchläuft.

5.3.2 Einfluss von Verweildauer und Systemspannung auf die Carbonfaseroberfläche

Im nächsten Schritt soll der Einfluss der unterschiedlichen Parameter bei der elektrochemischen Aktivierung in der Aktivierungszelle untersucht werden. Der Fokus liegt auf der Untersuchung des Einflusses der Faktoren Zeit und System- bzw. Effektivspannung auf die Oberflächenaktivierung der Carbonfaser. Es sollen hierzu Systemspannungen von bis zu 30 V und verschiedene Verweildauern unter einer Minute verwendet werden, wie sie normalerweise in der kommerziellen Anwendung bei der elektro-chemischen Carbonfaseraktivierung zum Einsatz kommen. In der Literatur sind Parameterstudien bezüglich des anliegenden Potentials und der Verweildauer bei der elektrochemischen Aktivierung der Carbonfaser bereits dokumentiert. So konnten zwischen 5-18 at% Sauerstoff und maximal 5 at% Stickstoff für die Aktivierung in Ammoniumhydrogencarbonat generiert werden, während die Aktivierung in einem sauren Elektrolyten (Schwefelsäure) zu einem deutlich höheren Sauerstoffgehalt von bis zu 35 at% auf der Carbonfaseroberfläche führten. (24) (23) (25) (26) (38) (39)

Abbildung 48 zeigt den mittels XPS bestimmten Verlauf des Sauerstoffabsolutgehalts auf der Carbonfaseroberfläche in Abhängigkeit von der Systemspannung und der Verweildauer in der Aktivierungszelle. Die vollständigen Daten der resultierenden Effektivspannungen bei unterschiedlichen Systemspannungen, Kathodenabständen (KA) sowie Leitfähigkeiten (LF) des Elektrolyten sind in den Tabelle 37, Tabelle 38 und Tabelle 39 auf Seite 144 gelistet, sowie die entsprechenden XPS-Daten in den Tabelle 40 bis Tabelle 45 auf Seite 144ff gelistet.

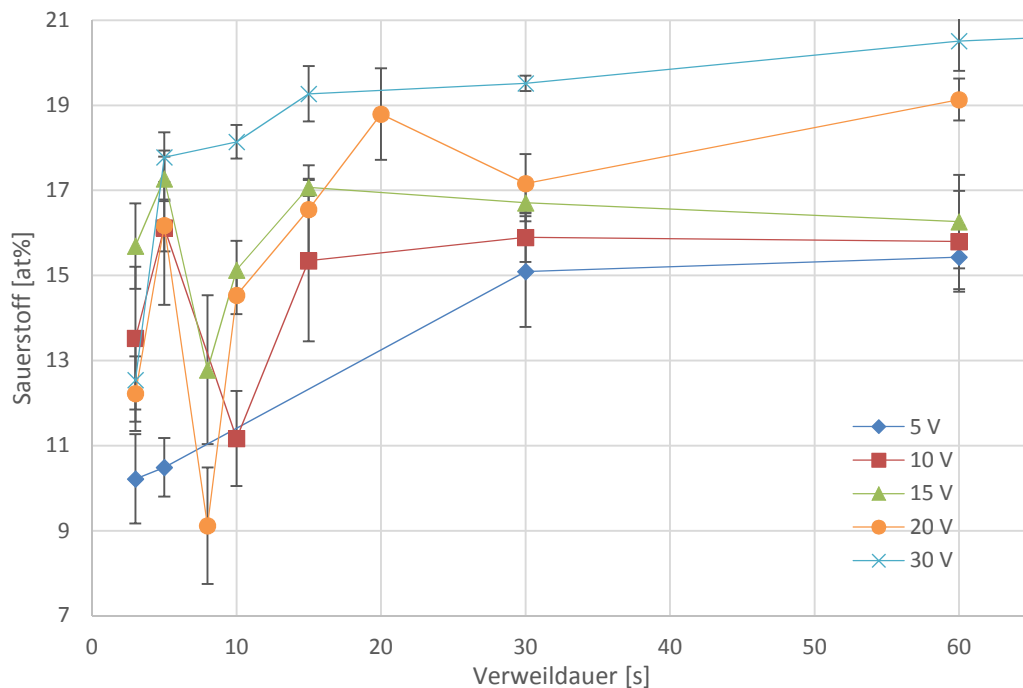


Abbildung 48: Sauerstoffabsolutgehalt in Abhängigkeit von der Systemspannung und der Verweildauer in der Aktivierungszelle bei der elektrochemischen Aktivierung in Ammoniumhydrogencarbonat (LF 30 mS/cm).

Die Verweildauerstudien werden zwischen 3 und 60 Sekunden durchgeführt bei einer Leitfähigkeit von 30 mS/cm, einem Abstand der zwei Carbonfaserovinge von 5 cm und bei unterschiedlichen Systemspannungen von 5 V bis 30 V, die entsprechenden Effektivspannungen liegen bei 3 V bis 11 V und die detektierten Stromstärken bei 1,0 A und 7,9 A. Auf den ersten Blick fällt auf, dass sich im Vergleich zu den Aktivierungsreihen in der elektrochemischen Zelle kein konstantes Sauerstoffsignal abzeichnet. Auffällig ist der hohe Sauerstoffgehalt bereits nach wenigen Sekunden Aktivierungszeit. Der Sauerstoffgehalt steigt für die mittleren Spannungen innerhalb der ersten fünf Sekunden auf Werte von 16 bis 18 at% Sauerstoff an. Er fällt dann auf Werte zwischen 9 bis 13 at% Sauerstoff ab, um anschließend bis zum Sättigungsniveau anzusteigen. Das Sättigungsniveau bildet sich spannungsabhängig aus und variiert zwischen 16 at% Sauerstoff für die niedrigste (5 V) und 21 at% Sauerstoff für die höchste (30 V) Systemspannung. Der abrupte Abfall des Sauerstoffabsolutgehalts innerhalb der ersten Sekunde könnte durch das Ablösen von vorgeschädigten Bereichen der Carbonfaseroberfläche erklärbar sein. Stark defektbelastete Bereiche erfahren eine schnellere Oxidation als die zugrundeliegende graphitische Struktur der Carbonfaser. In Abhängigkeit von der

Behandlungsstärke kommt es zu einem verhältnismäßig schnellen Ablösen der lockeren Oberflächenschichten, vergleichbar mit dem Effekt, der bei der Aktivierung in der elektrochemischen Zelle beobachtet wurde. (126) (128) Es kommt anschließend zur Oxidation der stabileren Bereiche der Carbonfaser und ab einem gewissen Punkt zu einer Sättigung des Sauerstoffgehalts. Das System erreicht einen stationären Zustand, der durch die Formierung neuer Gruppen und die Weiteroxidation von bereits vorhandenen Gruppen bis zur Kohlenstoffdioxidbildung charakterisiert ist. (38) (128) Für die meisten Spannungen wird die Sättigung innerhalb der ersten 15 bis 20 Sekunden erreicht. Ab diesem Punkt ist kein weiterer Anstieg des Sauerstoffabsolutgehalts auf der Carbonfaseroberfläche zu beobachten. Für die höchste Systemspannung (30 V), verläuft der Aktivierungsprozess nicht nach dem beschriebenen Muster. Bei 30 V Systemspannung ist nur ein steiler Anstieg innerhalb der ersten 5 Sekunden von 12 auf 18 at% Sauerstoff zu beobachten, es folgt ein gradueller Anstieg des Sauerstoffgehalts von 18 at% auf 20 at% Sauerstoff. Vermutlich ist der Oxidationsprozess zu schnell für das hier gegebene zeitliche Auflösungsvermögen. Bei der niedrigsten Systemspannung (5V) ist kein starker Anstieg des Sauerstoffs zu beobachten, sondern eher ein gradueller Anstieg mit der Zeit.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen in der elektrochemischen Zelle kann bereits nach 3 Sekunden ein Sauerstoffgehalt von 12-17 at% auf der Carbonfaseroberfläche detektiert werden. Dieser steigt unter den genannten Bedingungen auf maximal 20 at% an. Keine der Proben zeigt einen Sauerstoffgehalt von 7-8 at%. Das liegt daran, dass die Effektivspannungen in der Aktivierungszelle wesentlich höher sind als in der elektrochemischen Zelle. Bereits bei 5 V Systemspannung wird eine Effektivspannung von 3 V gemessen und bei 30 V liegt sie bei 11 V, während bei den elektrochemischen Messungen maximal 2 V an der Carbonfaser appliziert werden.

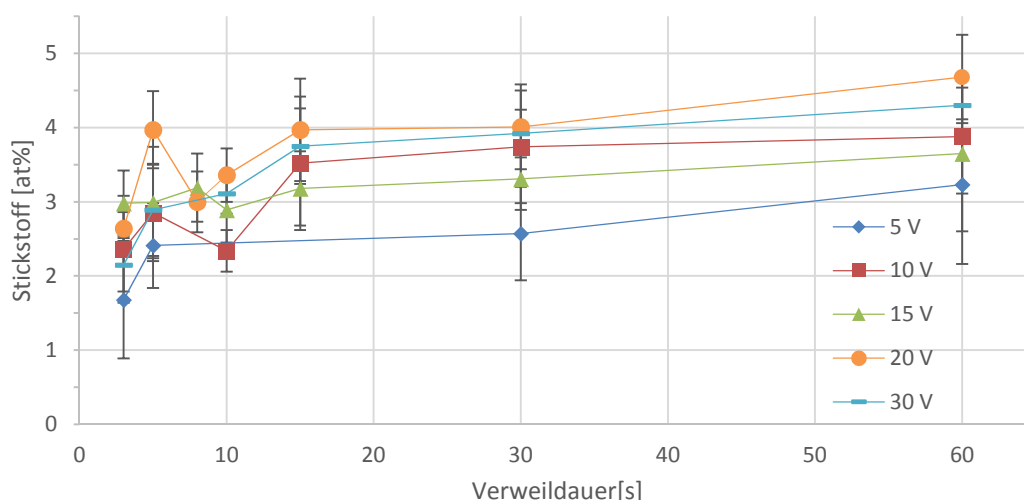


Abbildung 49: Stickstoffabsolutgehalt in Abhängigkeit von der Systemspannung und der Verweildauer in der Aktivierungszelle bei der elektrochemischen Aktivierung in Ammoniumhydrogencarbonat (LF 30 mS/cm).

Die Entwicklung des Stickstoffgehalts ist analog in Abbildung 49 dargestellt. Der Stickstoff steigt geringfügig mit zunehmender Verweildauer an, von 1,5 at% bis auf 3,5 at% bei den niedrigeren Systemspannungen und über 4,5 at% bei den hohen Systemspannungen von 20 V – 30 V. Die Werte

sind auch in den Tabelle 40 bis Tabelle 45 im Anhang auf den Seite 144ff zu finden. Die Erhöhung des Stickstoffgehalts bei den Aktivierungsreihen wird im Zuge der Ergebnisse an der Pilotanlage weiterführend diskutiert.

5.3.3 Bildung der funktionellen Gruppen bei der elektrochemischen Aktivierung

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass durch längere Aktivierungszeiten und höhere elektrische Potentiale die Carbonfasern eine Zunahme des Sauerstoffabsolutgehalts erfahren. Dieses Kapitel befasst sich daher mit der Aufschlüsselung der funktionellen Gruppen der unterschiedlich stark aktivierten Carbonfasern. Der Fokus ist hierbei die Identifikation der Menge und der Art der funktionellen Gruppen in Abhängigkeit von den anliegenden Parametern.

Um einen ersten Überblick über die Zusammensetzungen der funktionellen Gruppen auf den Carbonfaseroberflächen zu gewinnen, wurden die Verhältnisse der funktionellen Gruppen für die unterschiedlichen Systemspannungen nach 15 Sekunden verglichen. Das Resultat ist in Abbildung 50 dargestellt. Es zeigt sich, dass mit steigendem Potential eine Veränderung in den Verhältnissen der funktionellen Gruppen zueinander eintritt. Bei geringen Spannungen sind dieselben Verhältnisse zu beobachten, wie sie bereits bei den elektrochemischen Untersuchungen in der elektrochemischen Zelle ermittelt wurden. Diese zeichnet sich vor allem durch den stufenartigen Abfall der funktionellen Gruppen zu den höheren Oxidationsstufen hin ($C-OR > C=O > COOR$) aus. Zwar ist bei allen Aktivierungen die Hydroxylgruppe die dominanteste, jedoch nähern sich die Verhältnisse der zweiten ($C=O$) und dritten ($COOR$) Oxidationsstufe zunächst an und werden bei hohen Spannungen und langen Verweilzeiten gedreht. Da es sich um keine „diskreten“ Zustände handelt, sondern vielmehr um ineinander übergehende Aktivierungsbereiche, soll die Unterteilung der Aktivierungszustände auch so definiert werden. Der 1. Bereich deckt den stufenartigen Abfall der Verhältnisse der funktionellen Gruppen entsprechend ihres Oxidationspotentials ab. Für den 2. Bereich ist charakteristisch, dass die Mengen der Carbonyl- und Carboxylgruppen nahezu identisch sind. Im 3. Bereich steigt der Anteil der Carboxylgruppen, sodass mehr Carboxylgruppen als Carbonylgruppen auf der Carbonfaseroberfläche detektiert werden können ($C=O < COOR$). Ersichtlich wird dies auch aus den gefitteten C1s-Spektren, exemplarisch für drei Carbonfasertypen nach 15 Sekunden bei 5 V, 15 V und 30 V in den Abbildung 51, Abbildung 52 und Abbildung 53 dargestellt. Die Daten der XPS-Analyse nach 15 Sekunden wurden auch daher gewählt, da sie für unterschiedliche Spannungen alle drei Bereiche repräsentieren.

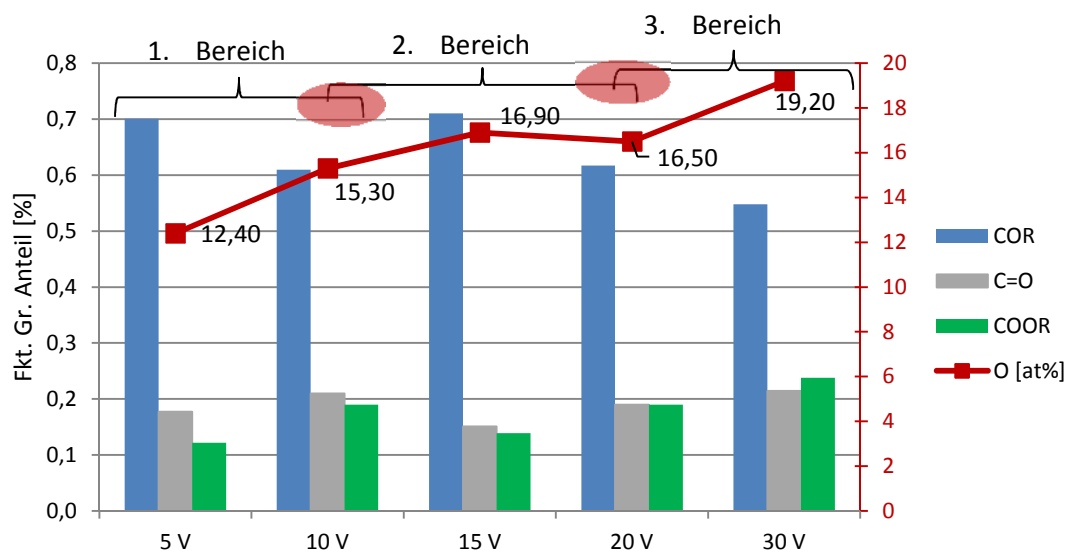


Abbildung 50: Darstellung der Verhältnisse der funktionellen Gruppen, für die unterschiedlichen Systemspannungen in der Aktivierungszelle nach 15 Sekunden Verweildauer.

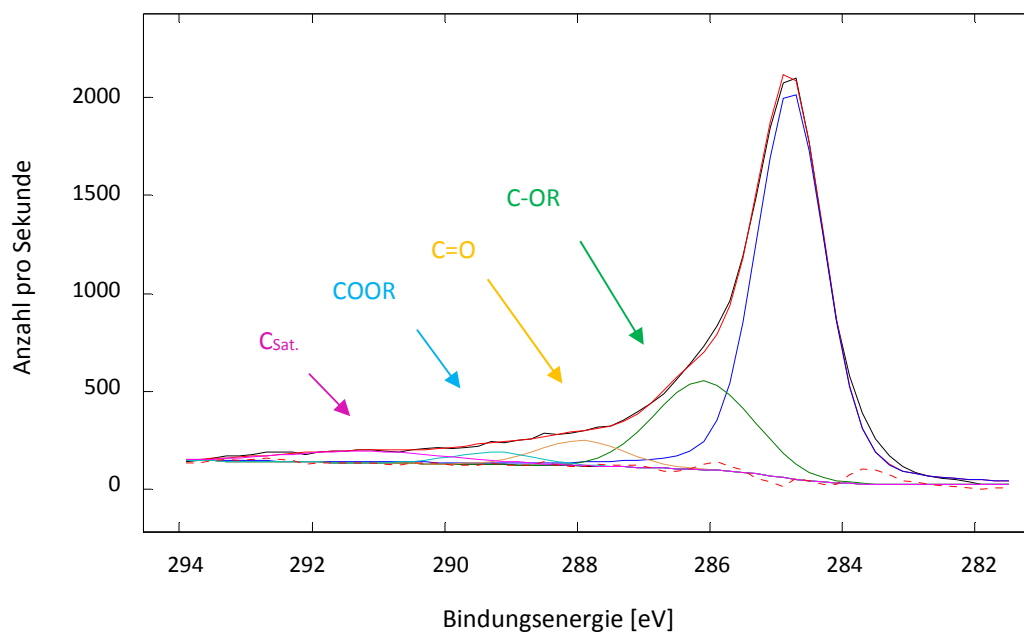


Abbildung 51: C1s-XPS-Spektrum der Carbonfaser nach 15 Sekunden bei einer Systemspannung von 5 V, KA=5cm, LF=30 mS/cm mit den Fitkurven entsprechend dem 1. Aktivierungsbereich.

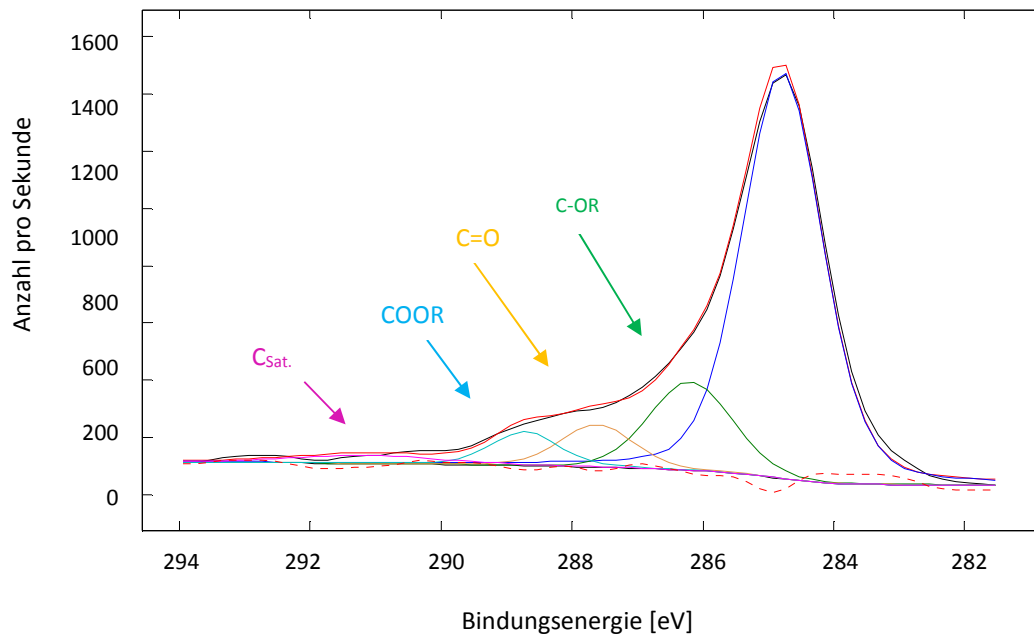


Abbildung 52: C1s-XPS-Spektrum der Carbonfaser nach 15 Sekunden bei einer Systemspannung von 15 V, KA=5cm, LF=30 mS/cm mit den Fitkurven entsprechend dem 2. Aktivierungsbereich.

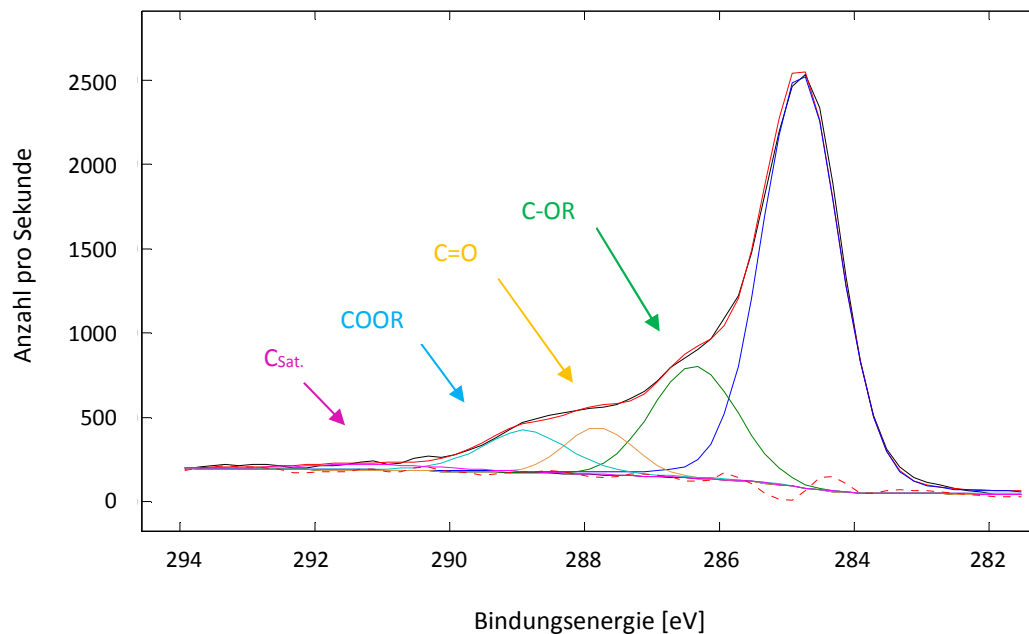


Abbildung 53: C1s-XPS-Spektrum der Carbonfaser nach 15 Sekunden bei einer Systemspannung von 30 V, KA=5cm, LF=30 mS/cm mit den Fitkurven entsprechend dem 3. Aktivierungsbereich.

In Abbildung 54 ist nochmals die Entwicklung des Sauerstoffabsolutgehalts in Abhängigkeit von der Spannung und der Zeit dargestellt, zusammen mit der Zuordnung des Aktivierungsbereichs. Es zeigt sich, dass der Sauerstoffabsolutgehalt mit den Verhältnissen der funktionellen Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche korreliert. Bei einem Sauerstoffgehalt bis 15 at% sind die Carbonfasern dem 1. Aktivierungsbereich zuzuordnen. Zwischen einem Sauerstoffabsolutgehalt von 15 – 17 at% werden vergleichbare Verhältnisse von Carbonyl- und Carboxylgruppen auf der Carbonfaseroberfläche

detektiert. Carbonfasern mit einem Sauerstoffgehalt von über 17 at% können bezüglich ihrer Verteilung der funktionellen Gruppen dem 3. Aktivierungsbereich zugeordnet werden.

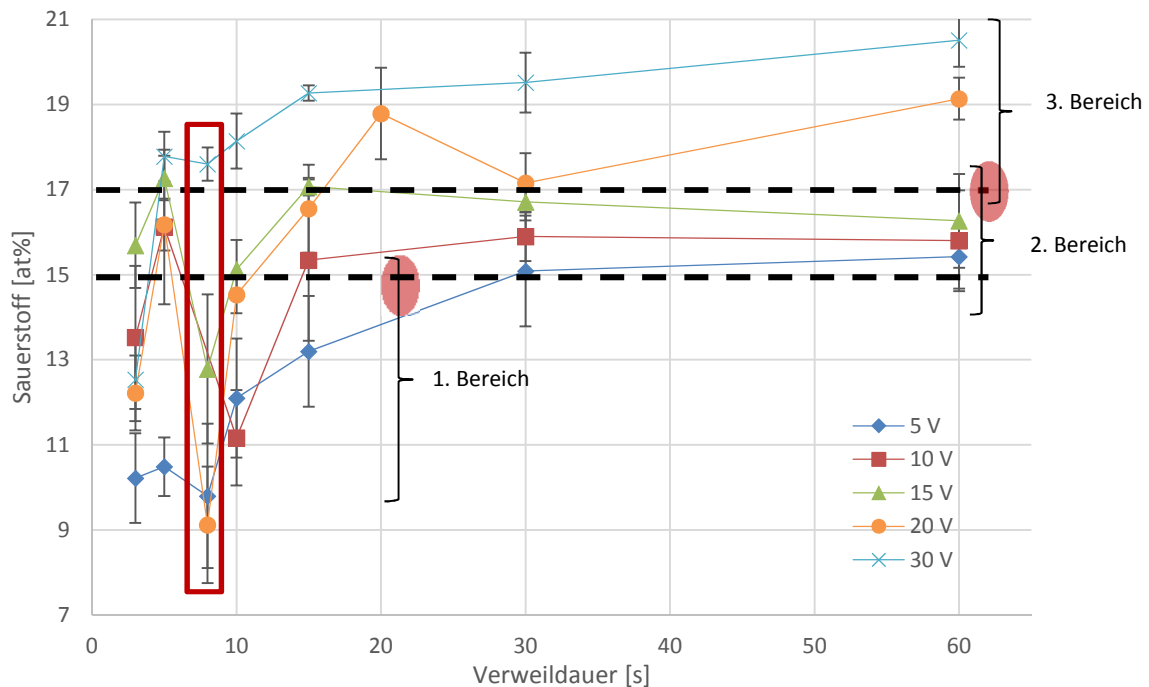


Abbildung 54: Sauerstoffabsolutgehalt in Abhängigkeit von der Systemspannung und der Verweildauer in der Aktivierungszelle und Zuordnung des Aktivierungsbereichs.

Nimmt man die Aktivierungsreihe bei 5 V aus Abbildung 54 können auch für diese Reihe die Verhältnisse der funktionellen Gruppen entsprechend ihrer zeitlichen Entwicklung geplottet werden. Hier für die C1s-Fitspektren für die Systemspannungen von 5 V, 15 V und 30 V in den Abbildung 55, Abbildung 56 und Abbildung 57 dargestellt.

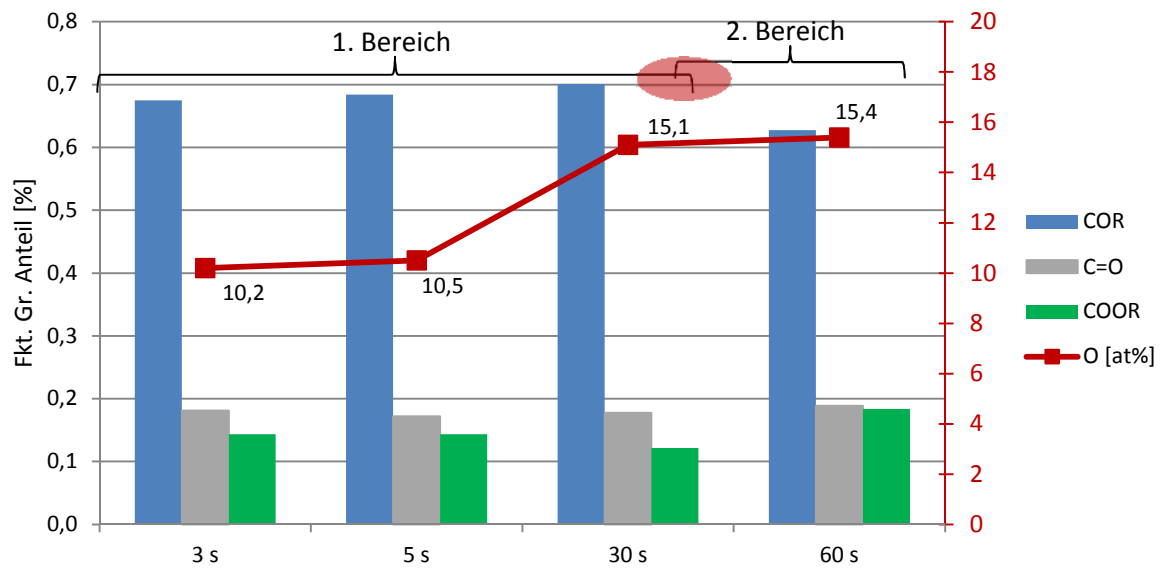


Abbildung 55: Darstellung der Verhältnisse der funktionellen Gruppen für die Zeitreihe bei 5 V Systemspannungen in der Aktivierungszelle, KA=5cm, LF=30 mS/cm.

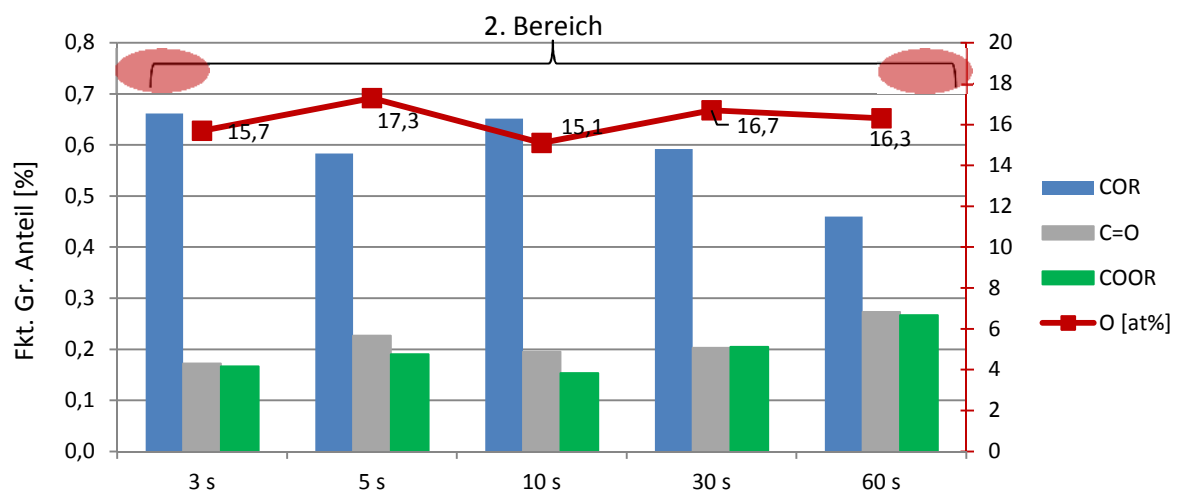


Abbildung 56: Darstellung der Verhältnisse der funktionellen Gruppen für die Zeitreihe bei 15 V Systemspannungen in der Aktivierungszelle, KA=5cm, LF=30 mS/cm.

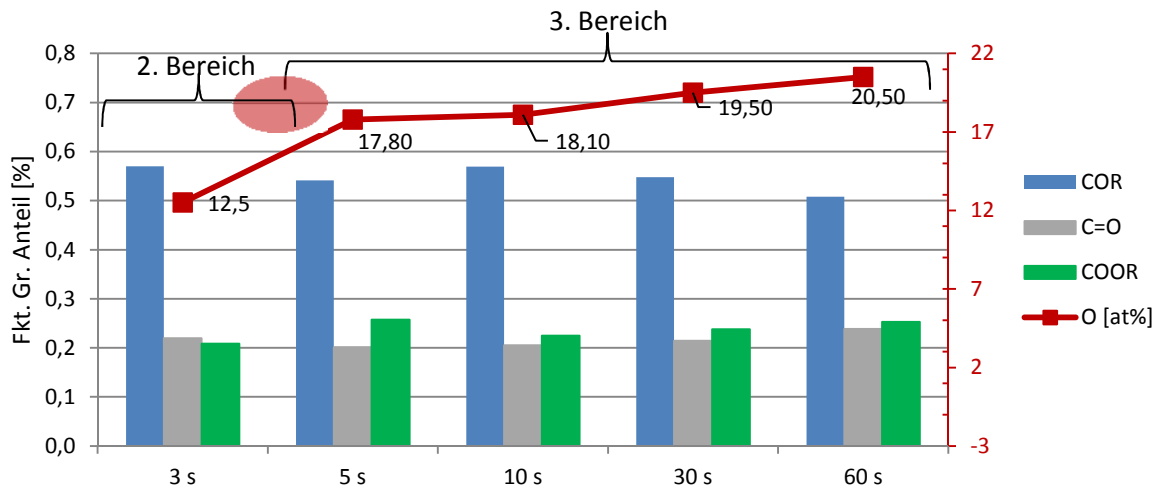


Abbildung 57: Darstellung der Verhältnisse der funktionellen Gruppen für die Zeitreihe bei 30 V Systemspannungen in der Aktivierungszelle, $KA=5\text{cm}$, $LF=30\text{ mS/cm}$.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich beide betrachteten Faktoren - die Systemspannung bzw. Effektivspannung und die Verweildauer im Aktivierungsbad - als entscheidende Stellhebel bei der elektrochemischen Aktivierung der Carbonfaser herauskristallisiert haben. Durch die Applikation hoher Systemspannungen konnten deutlich höhere Aktivierungsniveaus auf der Carbonfaser-oberfläche erzielt werden als bei den Untersuchungen in der elektrochemischen Zelle. Die erzielten Sauerstofflevels lassen sich entsprechend ihrer Verhältnisse der funktionellen Gruppen in drei Bereiche unterteilen.

5.4 Carbonfaseraktivierung im kontinuierlichen Prozess

Bisher sind in der Literatur nur vereinzelt die Einflüsse der elektrochemischen Aktivierung im kontinuierlichen Prozess dokumentiert. (129) Eine detaillierte Beschreibung der Entwicklung der funktionellen Gruppe auf der Carbonfaseroberfläche im kontinuierlichen Prozess und die Korrelation der Versuche in der statischen Versuchsumgebung mit dem kontinuierlichen Behandlungsprozess wurden bislang nicht durchgeführt. Diese werden im Folgenden durchgeführt und vorgestellt. Als Ausgangsbasis zur Beschreibung der Entwicklung des Sauerstoffsignals sollen zunächst wieder die Aktivierungsparameter für die unterschiedlichen Parameterstudien beschrieben sowie die dazugehörigen Begrifflichkeiten geklärt werden.

5.4.1 Parametervergleich für die Aktivierungsreihen im kontinuierlichen Prozess

In Abbildung 58 sind die resultierenden Effektivspannungen in der Faserbehandlungsanlage (blau) und die gemessenen Stromstärken (orange) gegen die Systemspannung von 10 V, 20 V und 30 V bei einer Leitfähigkeit von 4 (gestrichelt) und 30 mS/cm (durchgezogen) geplottet. Für die Parameterreihen bei 30 mS/cm fällt die Effektivspannung auf 30 % der Systemspannung ab, bei 30 V Systemspannung liegen nur noch 10 V Effektivspannung an der Carbonfaser an. Bei einer Leitfähigkeit von 4 mS/cm liegt der Spannungsverlust bei der Hälfte, die applizierten 30 V resultieren in einer Effektivspannung von 15 V. Die Stromstärke steigt mit Erhöhung der Systemspannung, und höhere Stromstärken werden bei höheren Leitfähigkeiten erzielt. Bei 30 V Systemspannung fließt bei einer Leitfähigkeit von 4 mS/cm ein Strom von 6,3 A und bei 30 mS/cm ein Strom von 9,0 A. Die Anzahl der Ionen im Elektrolytbad bei höheren Leitfähigkeiten ist erhöht, der Widerstand wird somit verringert und führt nach dem Ohmschen Gesetz zu einer Erhöhung des Stroms, bei gleicher Effektivspannung. Bei einer LF von 4 mS/cm und 20 V Systemspannung und LF bei 30 mS/cm und einer Systemspannung von 30 V sind die Effektivspannungen fast identisch. Die Effektivspannung liegt bei etwa 10 V (30 mS/cm: 9,5 V, 4 mS/cm: 10,2 V). In Tabelle 46 im Anhang auf Seite 145 sind zusätzlich die Spannungsprofile für den Carbonfaserroving gelistet, hier sind die leicht höheren Werte bei der geringeren Leitfähigkeit für das gesamte Spannungsprofil beim Vergleich der zwei Parametersets zu beobachten (max. 1,0 V absolut). Die weiteren Parameter wie die Kathodenlänge und der Kathodenabstand werden bei den jeweiligen Messreihen mit angegeben.

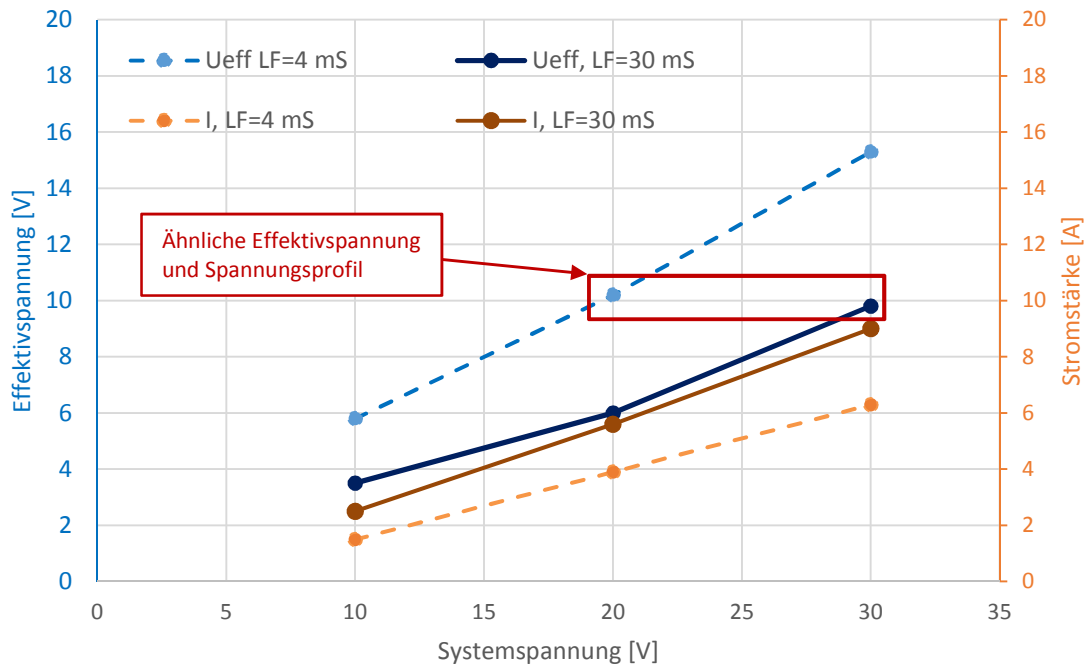


Abbildung 58: Plot von Effektivspannung und Stromstärke gegen die Systemspannung an der Pilotanlage, $KL=125\text{ cm}$ $KA=1\text{ cm}$, für 10, 20 und 30 V Systemspannung, bei 4 und 30 mS/cm Leitfähigkeit.

5.4.2 Aktivierungsreihen im kontinuierlichen Prozess

Um einen ersten Überblick zu bekommen, inwieweit die Behandlung der Carbonfaser in der Pilotanlage im kontinuierlichen Prozess mit den bisherigen Behandlungen in der statischen, elektrochemischen Aktivierungszelle vergleichbar ist, wurden zunächst Geschwindigkeitsreihen bei Systemspannungen von 20 und 30 V gefahren. Im Kontext der kontinuierlichen Carbonfaserbehandlung redet man von Geschwindigkeitsreihen, d.h. die Geschwindigkeit des Carbonfaserrovings durch die Anlage wird variiert. Um die Ergebnisse der statischen Untersuchungen mit denen an der Pilotanlage vergleichen zu können, wird aber anstatt der Geschwindigkeit des Carbonfaserrovings die Verweildauer im Elektrolytbad als Parameter herangezogen. Hohe Geschwindigkeiten resultieren in kurzen Verweildauern und vice versa. Die XPS-Proben der Carbonfasern wurden nach dem Waschbad entnommen und anschließend an Luft bei Raumtemperatur getrocknet, um vergleichbare Bedingungen wie bei der Aktivierung im statischen Aktivierungsprozess zu generieren. Der Einfluss des integrierten Trocknungssystems wird eliminiert. Der Waschprozess soll garantieren, dass mögliche Reste des Elektrolyten abgewaschen werden.

Der Sauerstoffabsolutgehalt auf der Carbonfaseroberfläche aus den vier Geschwindigkeitsreihen ist in Abbildung 59 geplottet. Es fällt auf, dass der Sauerstoff eine Funktion der Effektivspannung und der Verweildauer ist, da bei gleicher Systemspannung bei niedrigeren Leitfähigkeiten ein höherer Sauerstoffgehalt erzielt wird. Der Vergleich des Sauerstoffabsolutgehalts der Geschwindigkeitsreihen

bei 20 V und einer Leitfähigkeit von 4 mS/cm sowie bei 30 V und einer Leitfähigkeit von 30 mS/cm, d.h. die Reihen mit vergleichbaren Spannungsprofilen, zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf des Sauerstoffgehalts. Die leicht niedrigeren anliegenden Effektivspannungen äußern sich im zeitlichen Versatz des Anstiegs des Sauerstoffabsolutgehalts bei kürzeren Verweildauern im Elektrolytbad. Die XPS-Daten bezüglich der Elementarzusammensetzung und der Auswertung der funktionellen Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche sind in den Tabelle 47 bis Tabelle 54 im Anhang auf den Seiten 146ff zu finden. Die drei unterschiedlichen Aktivierungsbereiche entsprechend dem Sauerstoffabsolutgehalt sind wieder zu finden, analog zu denen in der Aktivierungszelle. Abweichend von den Aktivierungsreihen in der Aktivierungszelle sind auch geringere Werte von 7 at% Sauerstoff zu detektieren, analog zu denen aus der elektrochemischen Zelle.

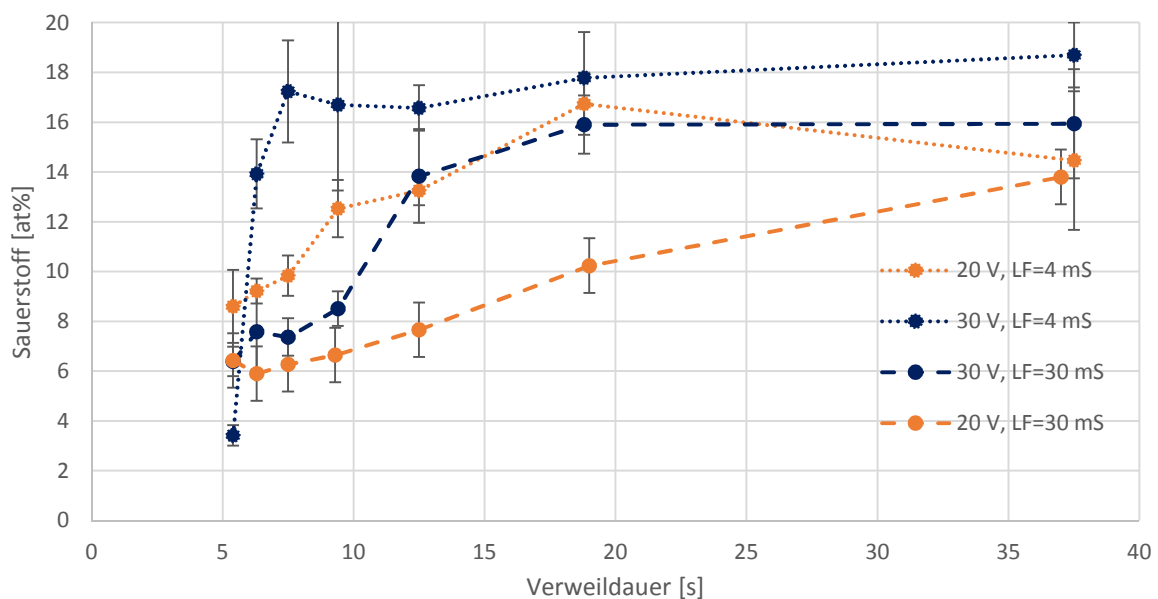


Abbildung 59: Sauerstoffabsolutgehalt in Abhängigkeit von der Systemspannung und der Verweildauer bei 4 und 30 mS/cm an der Pilotanlage.

Zur genaueren Untersuchung sind die normierte C1s-Spektren der Geschwindigkeitsreihe bei 30 V Systemspannung und 30 mS/cm in Abbildung 60 abgebildet. Man sieht die Zunahme der sauerstoffhaltigen Gruppen im Kohlenstoffpeak. Je länger der Carbonfaseroving im Elektrolytbad verweilt, desto ausgeprägter wird die linke Schulter. Die dazugehörigen normierten Sauerstoffpeaks in Abbildung 61 links zeigen für alle Verweildauern keine Veränderung in der Peakform und -lage, während die Stickstoffpeaks mit zunehmender Verweildauer zu niedrigeren Bindungsenergien shiften (Abbildung 61 rechts), was darauf beruht, dass die Verhältnisse der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen relativ konstant sind. Die Hydroxyle sind immer am dominantesten, während sich beim Stickstoff neue funktionelle Gruppen bilden oder bereits vorhandene weiterreagieren.

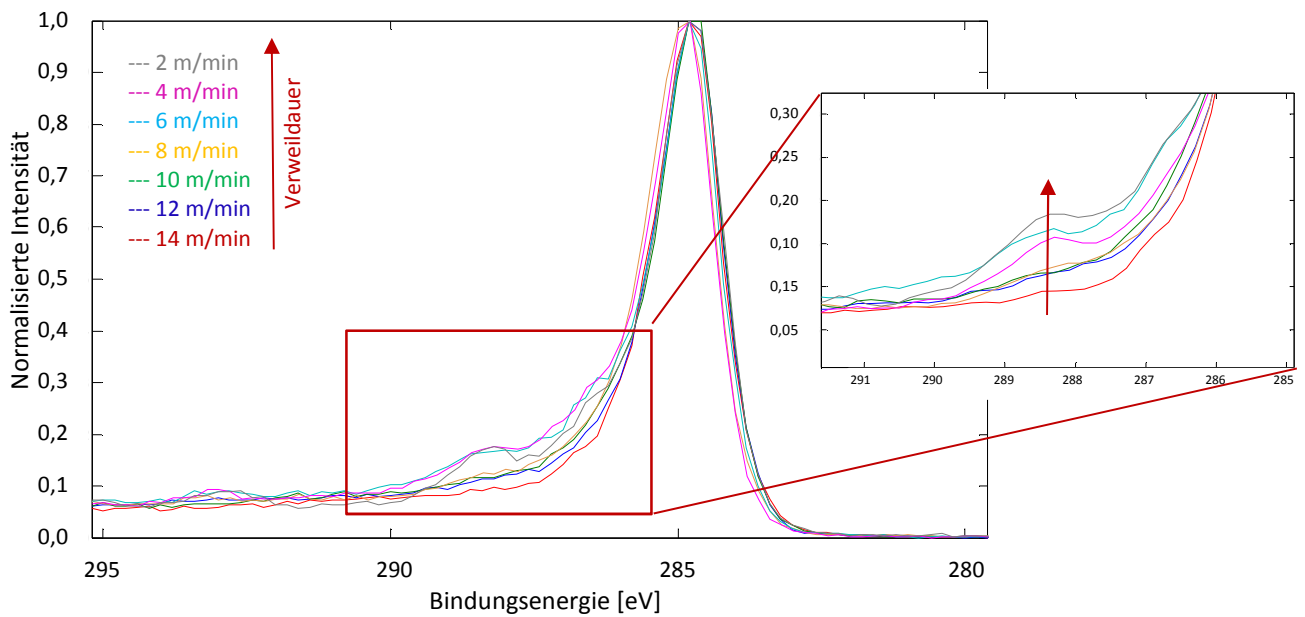


Abbildung 60: C1s-Spektren der Geschwindigkeitsreihe bei einer Systemspannung bei 30 V Systemspannung, 30 mS/cm, KL=125 cm und KA=1cm.

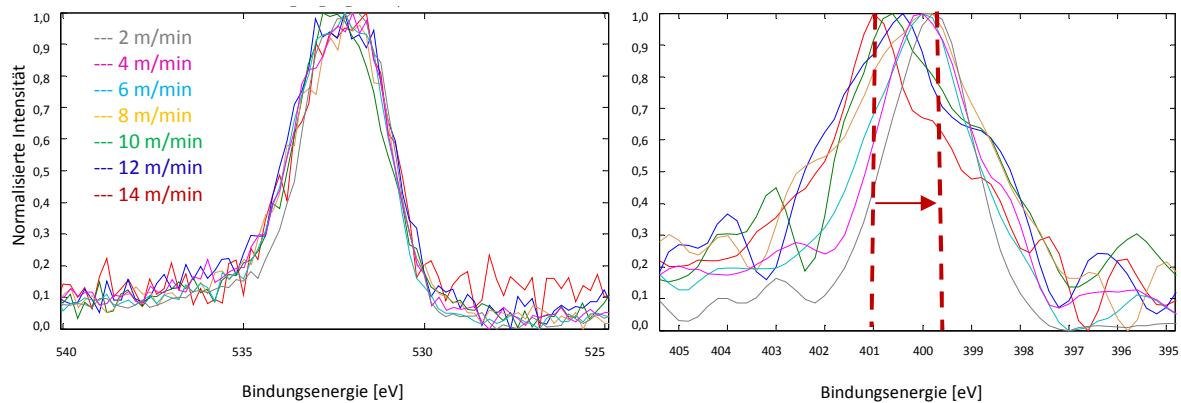


Abbildung 61: Links: O1s-Spektren und rechts: N1s-Spektren der Geschwindigkeitsreihe bei einer Systemspannung von 30 V, 30 mS/cm, KL=125 cm und KA=1cm.

Der Stickstoffgehalt schwankt für die Carbonfasern um etwa 2-3 at%, außer für die Aktivierungsreihe bei 30 V und 30 mS/cm Leitfähigkeit, bei der der Stickstoffgehalt kontinuierlich ansteigt. Der Stickstoff steigt zwar nicht in dem Maß an wie der Sauerstoffgehalt, jedoch von 1,6 at% auf 5,3 at% Stickstoff. Die XPS-Daten der elementaren Oberflächenzusammensetzung dieser Reihe sind in der Tabelle 11 gelistet. Der Anstieg des Stickstoffsignals kann nicht allein durch das anliegende Potential (Effektivspannung) begründet werden, da er sonst für die Reihen bei 20 V bei 4 mS/cm ebenfalls zu beobachten sein müsste. Es liegt der Schluss nahe, dass der Anstieg des Stickstoffs mit der erhöhten Leitfähigkeit im System zusammenhängt. Die höhere Konzentration von Ammoniumionen und Ammoniak im Elektrolytbad führt folglich zur vermehrten Bildung von stickstoffhaltigen Komponenten auf der Carbonfaseroberfläche. (45)

Tabelle 11: XPS Daten der Geschwindigkeitsreihe bei 30 V Systemspannung, 30 mS/cm, KL=125 cm und KA=1cm.

Verweildauer [s]	C [at%]	O [at%]	N [at%]
5,4	92,0 ± 0,8	6,4 ± 0,4	1,6 ± 0,3
6,3	89,6 ± 1,7	7,6 ± 1,4	2,8 ± 0,3
7,5	89,8 ± 1,6	7,4 ± 2,0	2,8 ± 0,5
9,3	88,4 ± 2,9	8,5 ± 2,5	3,1 ± 1,0
12,5	81,9 ± 1,1	13,8 ± 0,9	4,3 ± 0,5
19,0	78,7 ± 1,6	15,9 ± 1,8	5,4 ± 0,8
37,0	78,7 ± 1,7	15,9 ± 1,3	5,3 ± 0,5

Auf Basis der Stickstoffzuordnungen aus Tabelle 6 auf Seite 144 (130) soll die Entwicklung des Stickstoffsignals detaillierter diskutiert werden. Dazu sind drei Stickstoffspektren bei unterschiedlichen Verweildauern (Geschwindigkeiten) in der Abbildung 62 dargestellt. Es lassen sich folgende Tendenzen ausmachen: Bei hohen Geschwindigkeiten, was gleichbedeutend mit kurzen Verweildauern ist, zeigt das N1s-Stickstoffsspektrum einen Peak bei 401,0 und eine Schulter bei 398,6 eV (rotes Spektrum). Der Peak bei 401,0 eV kann dem graphitischen Stickstoff und den Amiden zugeordnet werden, die Schulter bei 398,6 eV dem Pyridin und Imin. Nach längeren Verweildauern bildet sich ein Intermediat mit zwei Peaks bei 400,4 eV und 398,6 eV aus (blaues Spektrum). Entsprechend der Zuordnung in Tabelle 6 wird zunächst eine Erhöhung der Anzahl der Pyridone und/oder Imide (400,4 eV) beobachtet. Benachbarte Amide und Carboxylgruppen, die während der elektrochemischen Behandlung der Carbonfaser entstehen, können sich zu Imidgruppen umwandeln. Durch den Angriff von Sauerstoff an Pyridinen formiert sich das Pyridon. (45) Bei langen Verweildauern im Elektrolytbad (37 Sekunden) kommt es zur Formation eines scharfen Peaks bei 399,8 eV (graues Spektrum). In diesen Energiebereich fallen vor allem das Pyrrol und ggf. auch die Amine. Aus der Entwicklung des Stickstoffpeaks, mit zunehmender Verweildauer bei hohen Leitfähigkeiten ist auf eine Zunahme von Pyrrolen und möglicherweise Aminen auf der Carbonfaseroberfläche zu schließen.

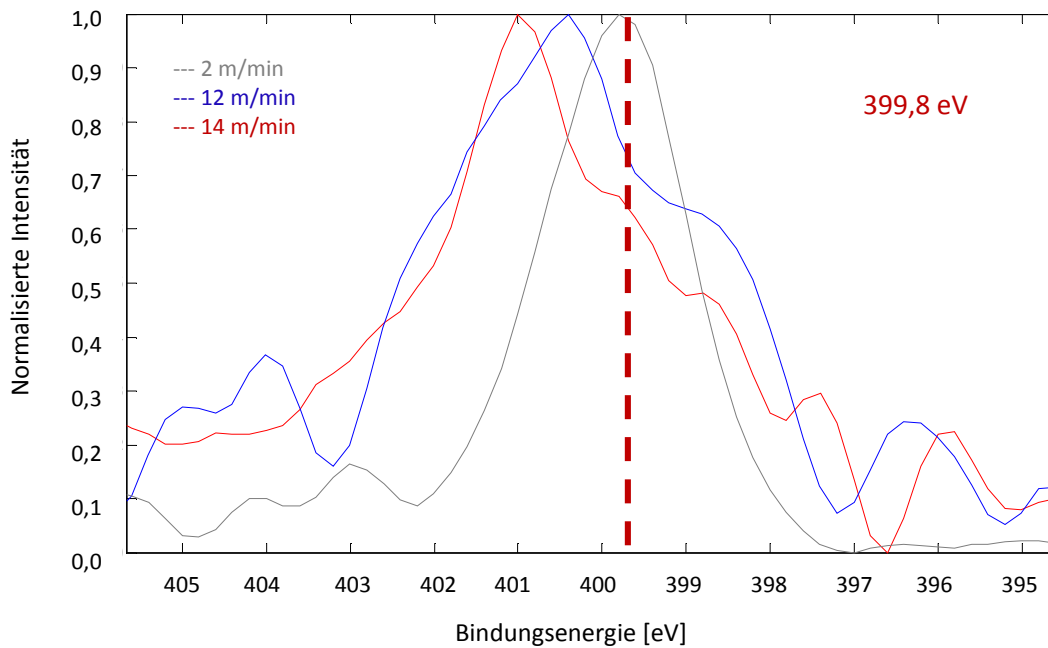


Abbildung 62: N1s-Spektren der Geschwindigkeitsreihe für 2, 12 und 14 m/min bei einer Systemspannung von 30 V, 30 mS/cm, KL=125 cm und KA=1cm.

Die beobachtete Zunahme des Stickstoffs auf der Carbonfaseroberfläche entspricht der zuvor beobachteten Zunahme des Stickstoffs in der Aktivierungszelle bei hohen System- bzw. Effektivspannungen. Für beide Behandlungsreihen kamen hohe Leitfähigkeiten (30 mS/cm) in Kombination mit verhältnismäßig hoher Effektivspannungen um die 10 V zum Einsatz.

Um den Effekt der stickstoffhaltigen Gruppen für die Wechselwirkung mit der Schlichte beurteilen zu können, werden die Carbonfasern zusätzlich nach dem Galettentrockner I entnommen und mittels XPS analysiert. Die resultierenden Werte der elementaren Oberflächenzusammensetzung sind in der Tabelle 12 gelistet. Der Stickstoffgehalt schwankt um etwa 2-3 at%. Die Werte des Stickstoffanteils liegen folglich im Bereich der Carbonfasern die bei geringerer Leitfähigkeit bzw. geringeren Effektivspannungen aktiviert wurden. Durch den Trocknungsprozess kommt es zu einer Degradation der beim Aktivierungsprozess generierten Stickstoffkomponenten.

Es konnte also nur für die Aktivierungsreihe bei 30 V Systemspannung und 30 mS/cm Leitfähigkeit ein deutlicher Anstieg des Stickstoffgehalts beobachtet werden. Der Stickstoff steigt zwar nicht in dem Maß an wie der Sauerstoffgehalt, jedoch von 1,6 at% auf 5,3 at% Stickstoff. Der Anstieg des Stickstoffsignals kann nicht allein durch das anliegende Potential (Effektivspannung) begründet werden, da er sonst für die Reihen bei 20 V bei 4 mS/cm ebenfalls zu beobachten sein müsste. Es liegt der Schluss nahe, dass der Anstieg des Stickstoffs mit der erhöhten Leitfähigkeit im System zusammenhängt. Die höhere Konzentration von Ammoniumionen und Ammoniak im Elektrolytbad führt folglich zur vermehrten Bildung von stickstoffhaltigen Komponenten auf der Carbonfaseroberfläche. (45)

Tabelle 12: XPS-Daten der Geschwindigkeitsreihe bei 30 V Systemspannung, 30 mS/cm, KL=125 cm und KA=1cm.

Zeit	C [at%]	O [at%]	N [at%]
5,4	90,3 ± 0,9	7,2 ± 0,9	2,3 ± 1,4
6,3	91,0 ± 1,2	6,4 ± 1,1	2,6 ± 0,9
7,5	90,1 ± 1,3	7,6 ± 1,2	2,3 ± 1,6
9,3	89,1 ± 1,7	8,8 ± 1,3	2,1 ± 1,4
12,5	86,4 ± 1,2	11,7 ± 1,7	1,9 ± 1,5
19,0	84,0 ± 1,6	13,4 ± 1,2	2,6 ± 0,8
37,0	83,2 ± 1,8	14,5 ± 1,6	2,3 ± 0,7

Zusätzlich sind in der Abbildung 63 die N1s- Detailspektren der geheizten Carbonfasern, mit den gleichen Geschwindigkeiten wie in Abbildung 62, für die drei Carbonfaserrovings dargestellt. Der Stickstoffanteil ist für alle Spektren gering und die richtige Deutung der Entwicklung des Stickstoffsignals ist daher sehr schwer. Es sind unterschiedliche Ausprägungen der Stickstoffpeaks erkennbar. Deutlich zu sehen ist allerdings, dass die Gruppen, die sich zuvor bei einer Bindungsenergie von 399,8 eV ausgebildet haben, zu Gunsten der anderen stickstoffhaltigen Komponenten wieder degradieren. Die beobachtete Degradation des Stickstoffsignals scheint mit der Verflüchtigung der zuvor gebildeten Komponenten zusammenzuhängen. Nicht im Kohlenstoffgerüst verankerte Stickstoffkomponenten verflüchtigen sich leicht bei thermischen Belastungen (hier: 150°C). (42) Die thermische Behandlung des Carbonfaserrovings führt folglich zu einer Anreicherung der stabileren zyklischen Stickstoffverbindungen auf der Carbonfaseroberfläche, die nicht zu einer erhöhten kovalenten Bindungsbildung zwischen Carbonfaser und Harz beitragen können.

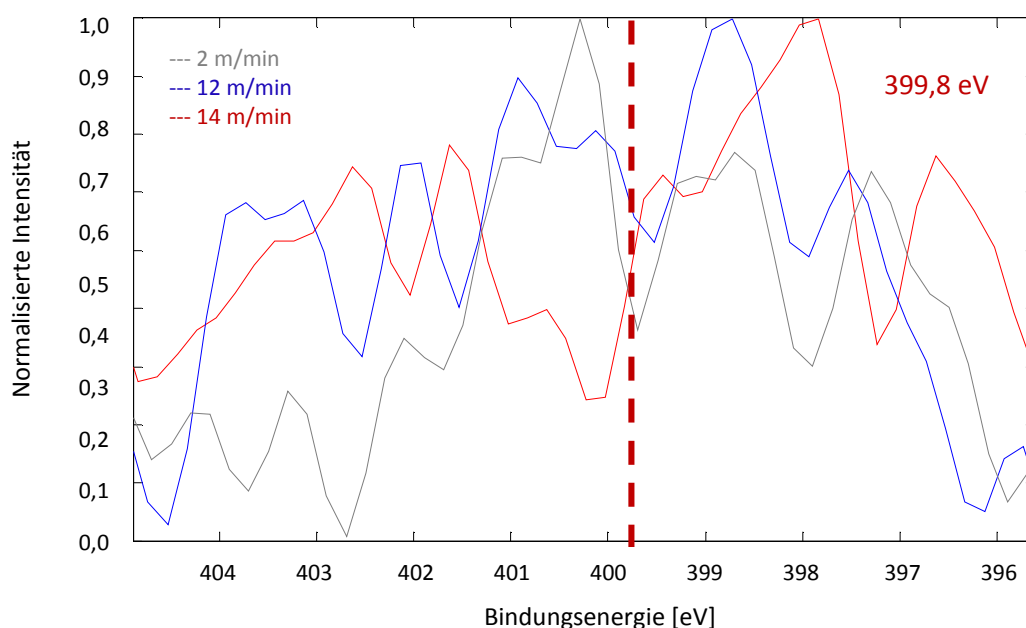


Abbildung 63: N1s-Spektren der Geschwindigkeitsreihe nach der Trocknung (XPS III) bei 30 V Systemspannung, 30 mS/cm, KL=125 cm und KA=1cm.

Abbildung 64 sind, zum Vergleich zur soeben diskutierten Geschwindigkeitsreihe (30 V, 30 mS/cm), die C1s-Spektren der Carbonfaserrovings der Geschwindigkeitsreihe bei 30 V und 4 mS/cm dargestellt. Die dazugehörigen Sauerstoffanteile sind in der Tabelle 53 im Anhang auf Seite 147 gelistet. Trotz der deutlichen Zunahme des Sauerstoffanteils von etwa 13 at% auf 18 at% ist nur eine geringfügige Veränderung in der Peakform zwischen der Carbonfaser bei 12 m/min (6 Sekunden) und 2 m/min (37 Sekunden) zu beobachten. Betrachtet man die O1s-Sauerstoffpeaks aus Abbildung 65 links, sind keine Unterschiede auszumachen. Sie sind vergleichbar zu den Spektren der Carbonfasern, die höherer Leitfähigkeit ausgesetzt waren. Auch für das Stickstoffsignal aus Abbildung 65 rechts ist keine eindeutige Tendenz erkennbar. Im Gegenzug zu der Aktivierungsreihe bei höheren Leitfähigkeiten kommt es nicht zur Bildung eines Peaks bei 399,8 eV. Dies ist im Einklang mit den unauffälligen Stickstoffwerten von etwa 2-3 at%. Dieses Ergebnis belegt, dass neben hohen Spannungen auch eine hohe Konzentration an Ammoniumionen im Elektrolytbad vorhanden sein muss, um die entsprechenden stickstoffhaltigen Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche auszubilden.

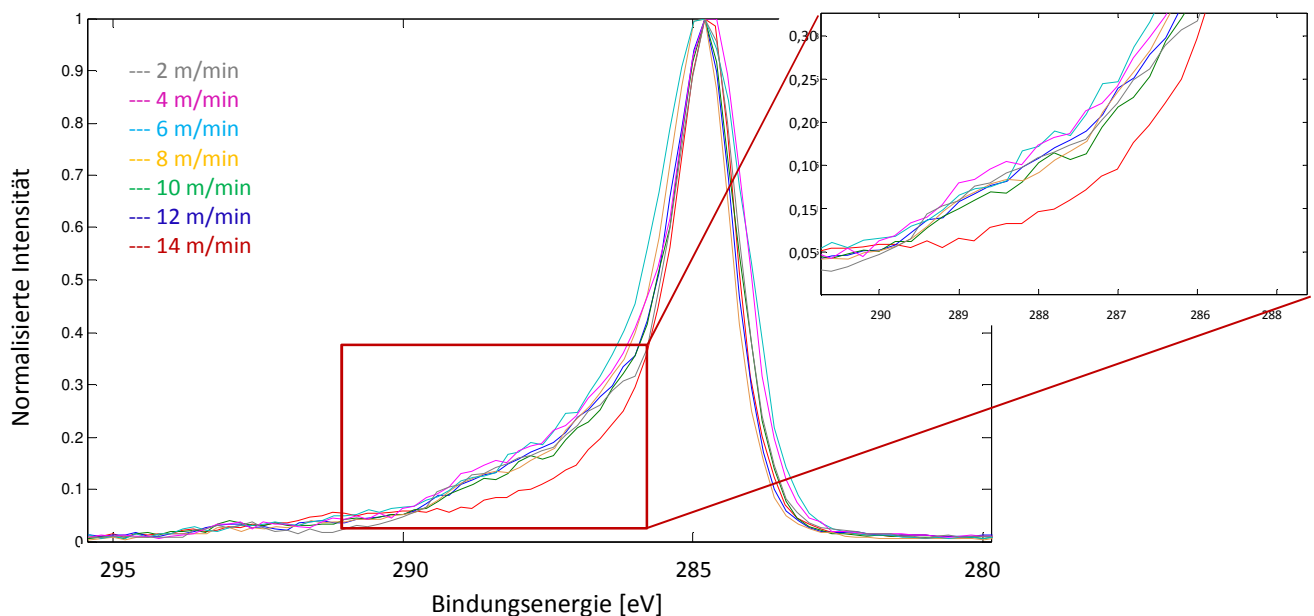


Abbildung 64: C1s-Spektren der Geschwindigkeitsreihe bei einer Systemspannung von 30 V, 4 mS/cm, KL=125 cm und KA=1cm.

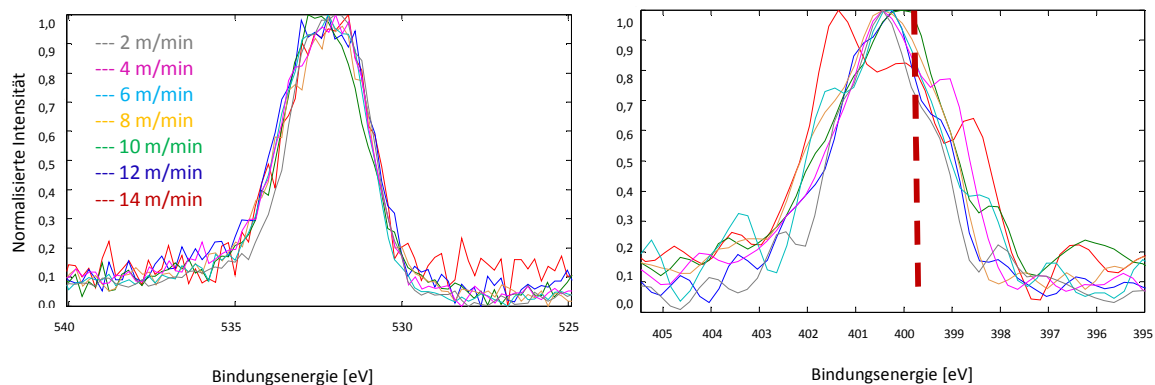


Abbildung 65: Links: O1s-Spektren und rechts: N1s-Spektren der Geschwindigkeitsreihe bei einer Systemspannung von 30 V, 4 mS/cm, KL=125 cm und KA=1cm.

Abschließend kann festgehalten werden, dass auch im kontinuierlichen Prozess die Parameter Verweildauer und die Effektivspannung einen entscheidenden Einfluss auf den Sauerstoffabsolutgehalt auf der Carbonfaseroberfläche haben. Die Stickstoffzunahme ist, neben der Funktion der Spannung, maßgeblich von der Leitfähigkeit des Elektrolyten und dem Trocknungsprozess abhängig. Beide Beobachtungen konnten bereits bei den statischen Vorversuchen in der Aktivierungszelle gemacht werden.

5.4.3 Abgleich des statischen und kontinuierlichen Aktivierungsprozess

Nachdem gezeigt werden konnte, dass vergleichbare Tendenzen bei der elektrochemischen Aktivierung der Carbonfaser sowohl im statischen und im kontinuierlichen Prozess beobachtet werden können, befasst sich das folgende Kapitel mit der Möglichkeit, die bisher erarbeiteten Ergebnisse aus der elektrochemischen Zelle, der Aktivierungszelle und der Pilotanlage miteinander zu korrelieren. Wenn die Korrelation zwischen den Systemen bekannt ist, wäre es auf eine schnelle und kostengünstige Weise möglich, die Produktionsprozesse gezielt anzupassen und zu optimieren. Im ersten Schritt werden dazu die Aktivierungsreihen mit identischen Systemspannungen verglichen, um dann weiterführend die Sauerstoffentwicklung auf der Carbonfaseroberfläche hinsichtlich der Effektivspannungen zu vergleichen.

Die Gegenüberstellung der Aktivierungsreihen aus dem statischen (durchgezogen) und dem dynamischen (gestrichelt) Behandlungsprozess ist in Abbildung 66 zu sehen. Zu erkennen ist, dass die Zeitreihen in der Pilotanlage eine deutlich geringere Sauerstoffbelegung erzielen als die Zeitreihen in der Aktivierungszelle. Zudem scheint die Entwicklung des Sauerstoffgehalts in der Pilotanlage eine zeitliche Verzögerung aufzuweisen. Für die zwei Zeitreihen bei 20 V Systemspannung fällt vor allem die Diskrepanz innerhalb der ersten 10 Sekunden auf. Die Zeitreihe im statischen Versuch beschreibt

den zuvor ausführlich diskutierten Anstieg und Abfall des Sauerstoffgehalts sowie den Anstieg auf das Sättigungsniveau. Dagegen beschreibt die Aktivierungsreihe an der Pilotanlage einen graduellen Anstieg auf das Sättigungsniveau. Der Sauerstoffabsolutgehalt der statischen Behandlung liegt etwa mit 7 at% über dem des kontinuierlichen Prozesses, im Sättigungsbereich verringert sich der Abstand auf etwa 5 at% Sauerstoff. Ähnliche Beobachtungen können für die Geschwindigkeitsreihen bei 30 V angestellt werden. Hier liegt die Abweichung des Sauerstoffabsolutgehalts bei maximal 10 at% und fällt im Sättigungsbereich auf 4 at% ab.

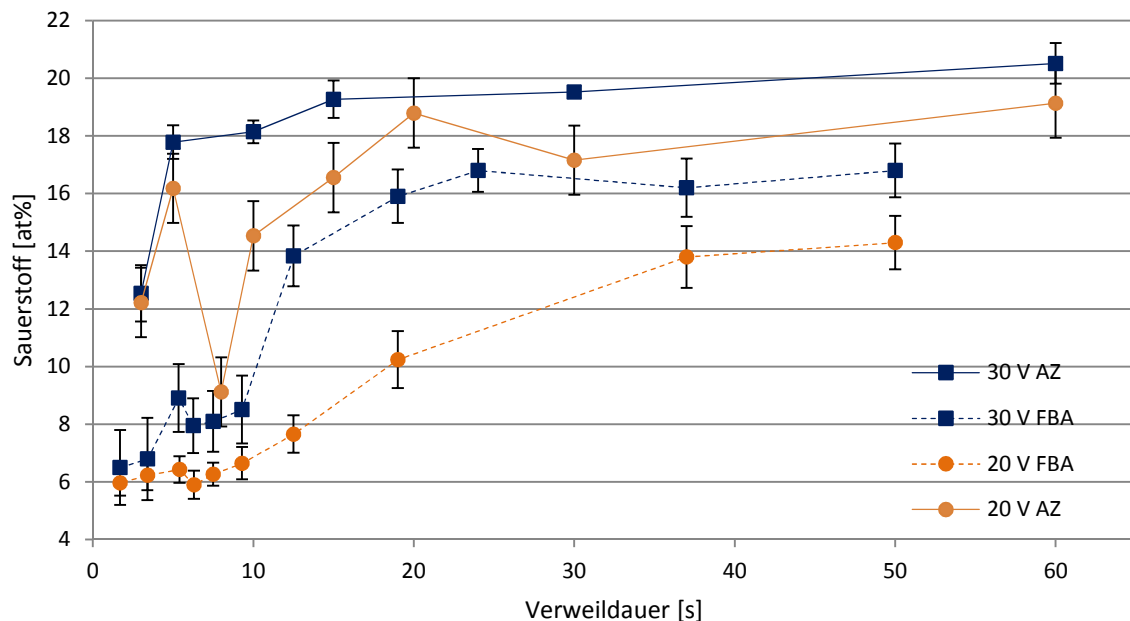


Abbildung 66: Sauerstoffabsolutgehalt in Abhängigkeit von der Systemspannung und der Verweildauer bei 30 mS/cm, für die Aktivierungszelle KA = 5cm und die Faserbehandlungsanlage KL=125 cm und KA=1cm.

Als nächstes soll der Sauerstoffgehalt der Aktivierungsreihen bei gleicher Effektivspannung zwischen der Aktivierungszelle und der Pilotanlage verglichen werden. Für die hier betrachteten Geschwindigkeitsreihen und eine Leitfähigkeit von 30 mS/cm sind in der Pilotanlage Effektivspannungen von 5 und 9 V messbar (Systemspannung 20 und 30 V). Vergleichbare Effektivspannungen von 5 V und 8 V, bei gleicher Leitfähigkeit, werden bei 10 und 20 V Systemspannung in der Aktivierungszelle erzielt.

In Abbildung 67 ist der detektierte Sauerstoffabsolutgehalt in Abhängigkeit von der Verweildauer für die zwei Effektivspannungen von 5V und 8, bzw. 9 V in der Aktivierungszellen und der Pilotanlage dargestellt. Es zeigen sich vor allem zwei Aspekte. Trotz der vergleichbaren Effektivspannungen sind die Verläufe des Sauerstoffabsolutgehalts an der Pilotanlage zeitlich verzögert. Das ist selbst bei der höheren Effektivspannung der Fall, bei der der Wert an der Pilotanlage um 1 V höher liegt als bei der Aktivierungszelle. Allerdings ist der zeitliche Versatz für die höheren Effektivspannungen geringer als für die niedrigeren. Bei den Effektivspannungen von 5 V liegt der zeitliche Versatz bei ungefähr 10 Sekunden, während er bei den 8 V und 9 V Effektivspannung unter 5 Sekunden liegt, was auch auf die

erhöhte Effektivspannung zurückzuführen ist. Die erzielten Sättigungsniveaus für die zwei Systeme bei derselben Effektivspannung liegen im Rahmen des Fehlers auf einem vergleichbaren Niveau.

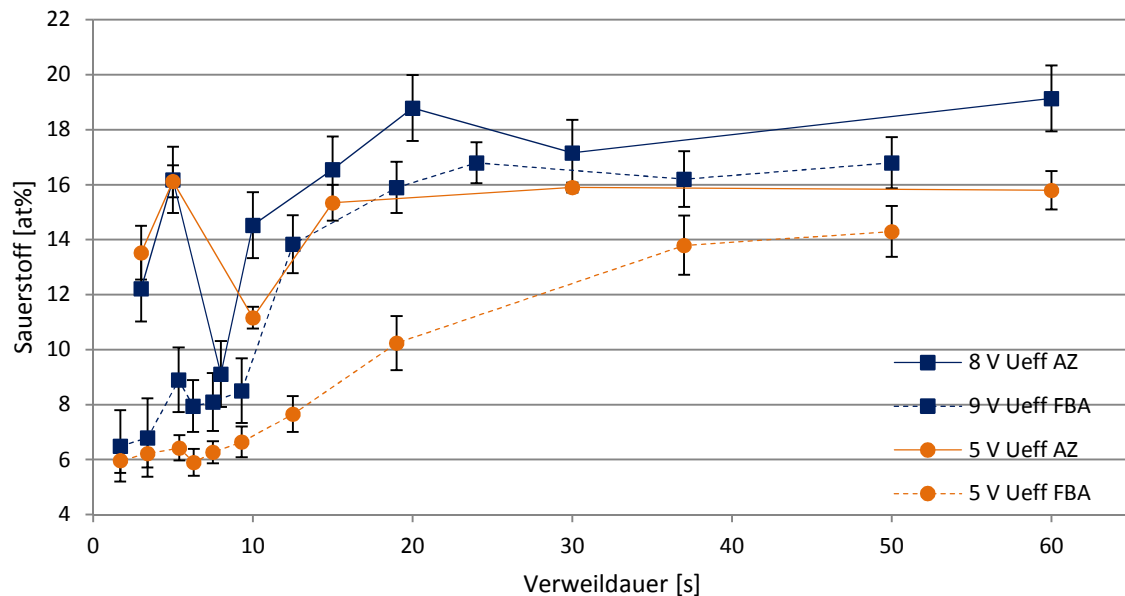


Abbildung 67: Sauerstoffabsolutgehalt in Abhängigkeit von der Effektivspannung und der Verweildauer bei 30 mS/cm für die Aktivierungszelle KA = 5cm und die Faserbehandlungsanlage KL=125 cm und KA=1cm.

5.4.4 Bewertung des Einflusses des kontinuierlichen Aktivierungsprozesses

Für den zeitlichen Versatz, der Zeitreihen bei gleicher Effektivspannung, gibt es zwei mögliche Gründe, die genauer untersucht werden sollen: Der Einfluss des Spannungsprofils entlang der Carbonfaser in der Faserbehandlungsanlage sowie der Einfluss der Bewegung der Carbonfaser durch das Elektrolytbad. Die kontinuierliche Bewegung der Carbonfaserrovings führt zu einer Strömung des Elektrolyten an der Carbonfaseroberfläche. Es soll eruiert werden, ob es sich um einen der beiden Effekte oder um die Koppelung dieser handelt und ob sich einer der beiden Effekte entsprechend negativ auf die Aktivierung der Carbonfaser auswirkt. Zwei experimentelle Ansätze werden zur Klärung des Sachverhalts gewählt. Der Erste befasst sich mit der Einstellung eines möglichst homogenen Spannungsprofils entlang des Carbonfaserrovings in der Pilotanlage beim kontinuierlichen Prozess. Der Zweite Ansatz beinhaltet die stationäre Aktivierung des Carbonfaserrovings an der Pilotanlage bei einer konstanten Systemspannung und somit einer definierten anliegenden Spannung am Entnahmepunkt des Carbonfaserrovings.

5.4.4.1 Homogenes Spannungsprofil beim kontinuierlichen Aktivierungsprozess

Zur Einstellung eines möglichst homogenen Spannungsprofils im Elektrolytbad der Pilotanlage müssen die Parameter gezielt gewählt werden. Eine geringe Leitfähigkeit im Elektrolytbad gewährleistet, dass

im Elektrolyten ein hoher Spannungsverlust stattfindet und sich ein homogeneres Spannungsprofil einstellt. Kleine Spannungen in Kombination mit einer kurzen Kathode sind zusätzlich dienlich. Es werden zwei Spannungsprofile eingesetzt, bei denen lediglich der Kathodenabstand variiert wird. Die anliegenden Spannungen entlang des Carbonfaserrovings für die gewählten Profile sind in Tabelle 13 gelistet. Die Spannungsprofile lassen sich annähernd auf ein konstantes Potential von 5 V einstellen. Für das erste Parameterset (KA=1 cm (-)) ist das Spannungsprofil niedriger als für das zweite (KA=5 cm (+)).

Tabelle 13: Parameter für homogenen Spannungsverlauf an der Pilotanlage bei 10 V Systemspannung und LF=4 mS/cm.

Spannungsprofil	U _{eff}	b	c	d	e	I (A)
KA = 1 cm (-)	5,9	4,9	3,8	4,0	4,9	1,3
KA = 5cm (+)	6,5	6,1	4,9	5,9	6,3	1,0
Aktivierungszelle						
5 V	4,7					0,5

Die mittels XPS bestimmten chemischen Zusammensetzungen sind in der Tabelle 14 und

Tabelle 15 aufgeführt. Für die zwei realisierten Zeitreihen sind sehr ähnliche Werte für den Sauerstoffabsolutgehalt zu beobachten. Diese sollen mit der Aktivierungsreihe aus der Aktivierungszelle verglichen werden, die mit einer Effektivspannung von 5 V behandelt wurde.

Tabelle 14: XPS-Daten der Zeitreihe mit einem homogenen Spannungsverlauf bei 10 V Systemspannung, 4 mS/cm und KA=1cm. Das Spannungsprofil am Carbonfaserroving liegt geringfügig unter 5 V.

Zeit	C [at%]	O [at%]	N [at%]
1,7 s	90,9 ± 0,4	6,8 ± 0,2	2,3 ± 0,4
5,4	90,5 ± 0,6	6,9 ± 0,3	2,6 ± 0,6
12	84,6 ± 0,4	12,8 ± 0,4	2,6 ± 0,1
37,5	85,6 ± 0,9	12,1 ± 1,0	2,3 ± 0,5

Tabelle 15: XPS-Daten der Zeitreihe mit einem homogenen Spannungsverlauf bei 10 V Systemspannung, 4 mS/cm und KA=5 cm. Das Spannungsprofil am Carbonfaserroving liegt geringfügig über 5 V.

Zeit	C [at%]	O [at%]	N [at%]
1,7 s	92,1 ± 0,5	5,6 ± 0,5	2,3 ± 0,7
5,4	92,0 ± 1,1	5,8 ± 0,5	2,2 ± 0,7
12	86,6 ± 1,2	11,2 ± 1,6	2,2 ± 0,5
37,5	84,1 ± 1,1	12,5 ± 0,9	3,4 ± 0,7

Vergleicht man die geplotteten Werte in Abbildung 68, ist die Abweichung der Kurven innerhalb der ersten 10 Sekunden deutlich sichtbar. Während die Carbonfasern in der Aktivierungszelle bereits zu Beginn einen Sauerstoffgehalt von über 10 at% zeigen, kommen die Carbonfasern im kontinuierlichen Prozess erst nach etwas 10 Sekunden auf ein vergleichbares Level. Zuvor werden im kontinuierlichen Prozess Werte von 6-7 at% Sauerstoff detektiert. Im Sättigungsbereich zeigt sich wieder eine geringere Abweichung des Sauerstoffabsolutgehalts. Anstatt 14,5 at% im statischen Prozess werden im kontinuierlichen Prozess nur 12,5 at% Sauerstoff erreicht.

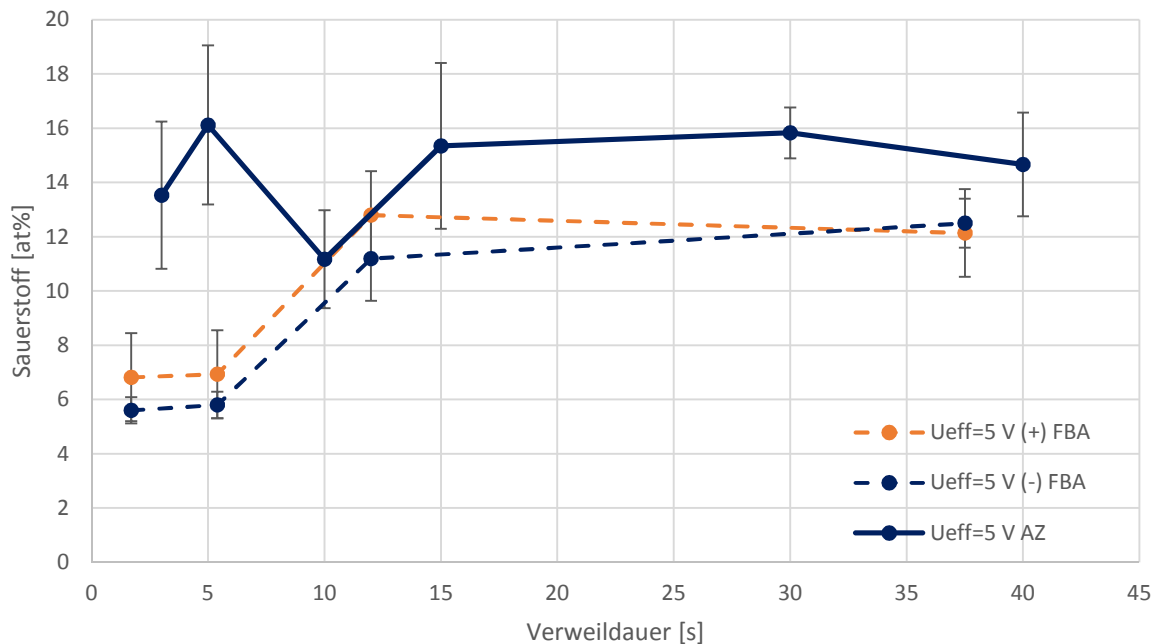


Abbildung 68: Sauerstoffabsolutgehalt in Abhängigkeit von der Effektivspannung und der Verweildauer der Aktivierungszelle und der Pilotanlage mit möglichst homogenen Spannungsprofil, $LF=4$ mS/cm, $KA=1$ cm (-) und $KA=5$ cm (+).

Es konnte also gezeigt werden, dass selbst bei der Einstellung eines homogenen Spannungsprofils die Aktivierung am Carbonfaserroving im kontinuierlichen Prozess verzögert ist im Vergleich zur statischen Aktivierung. Bezogen auf den Mittelwert im Sättigungsbereich konnte für alle Reihen, trotz gleicher Effektivspannung, immer noch eine leichte Tendenz zu niedrigeren Sauerstoffwerten im kontinuierlichen Aktivierungsprozess beobachtet werden.

5.4.4.2 Stationäre Aktivierung beim kontinuierlichen Aktivierungsprozess

Aufbauend auf den vorangegangenen Ergebnissen soll nun untersucht werden, ob bei stationärer Carbonfaserbehandlung in der Pilotanlage derselbe Sauerstoffgehalt erzielt wird wie bei der statischen Aktivierung in der Aktivierungszelle. Die Ergebnisse aus den Vorversuchen in der elektrochemischen Zelle und der Aktivierungszelle sollen mit den Werten aus der stationären Aktivierung an der Pilotanlage verglichen werden.

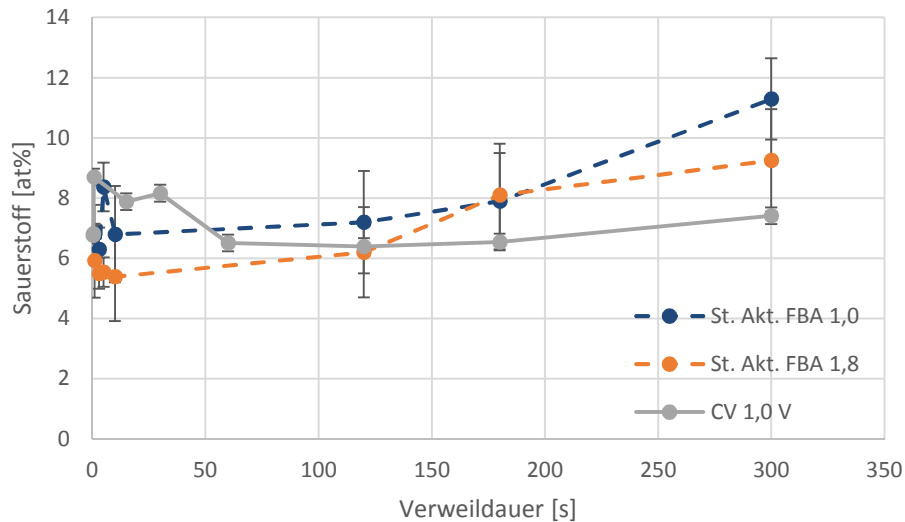


Abbildung 69: Sauerstoffabsolutgehalt in Abhängigkeit von der Effektivspannung und der Verweildauer in der elektrochemischen Zelle und der Pilotanlage bei stationäre Aktivierung.

Zunächst einmal wurden niedrige Effektivspannungen am Carbonfaserroving realisiert, um eine Überprüfung der Ergebnisse aus den elektrochemischen Untersuchungen vornehmen zu können. In Abbildung 69 ist der Sauerstoffabsolutgehalt bei einer Effektivspannung von 1,0 V von den Chronoamperetriemessungen und von den stationären Messungen an der Pilotanlage bei 1,0 und 1,8 V geplottet. Die stationären Messungen an der Pilotanlage zeigen über einen langen Zeitraum ein konstantes Sauerstofflevel von 6-7 at% auf der Carbonfaseroberfläche, die gut mit den Chronoamperetriemessungen in der elektrochemischen Zelle übereinstimmen. Bei 300 Sekunden ist für den Sauerstoffgehalt an der Pilotanlage ein Anstieg auf 11 bzw. 9 at% zu beobachten. Die Ergebnisse aus der stationären Aktivierung in der Pilotanlage und aus der elektrochemischen Zelle stimmen somit für einen Zeitraum von bis zu 150 Sekunden überein. Zudem deutet die Zunahme des Sauerstoffgehalts aus den stationären Aktivierungen in der Pilotanlage darauf hin, dass es durch lange Verweildauern von über 300 Sekunden zu einer langsamen Erhöhung des Sauerstoffabsolutgehalts auch bei niedrigen Spannungen kommen kann. Dies wurde bereits für die Carbonfasern beobachtet, die fünf Cyclovoltammetriezyklen in der elektrochemischen Zelle durchlaufen hatte (1.800 Sekunden).

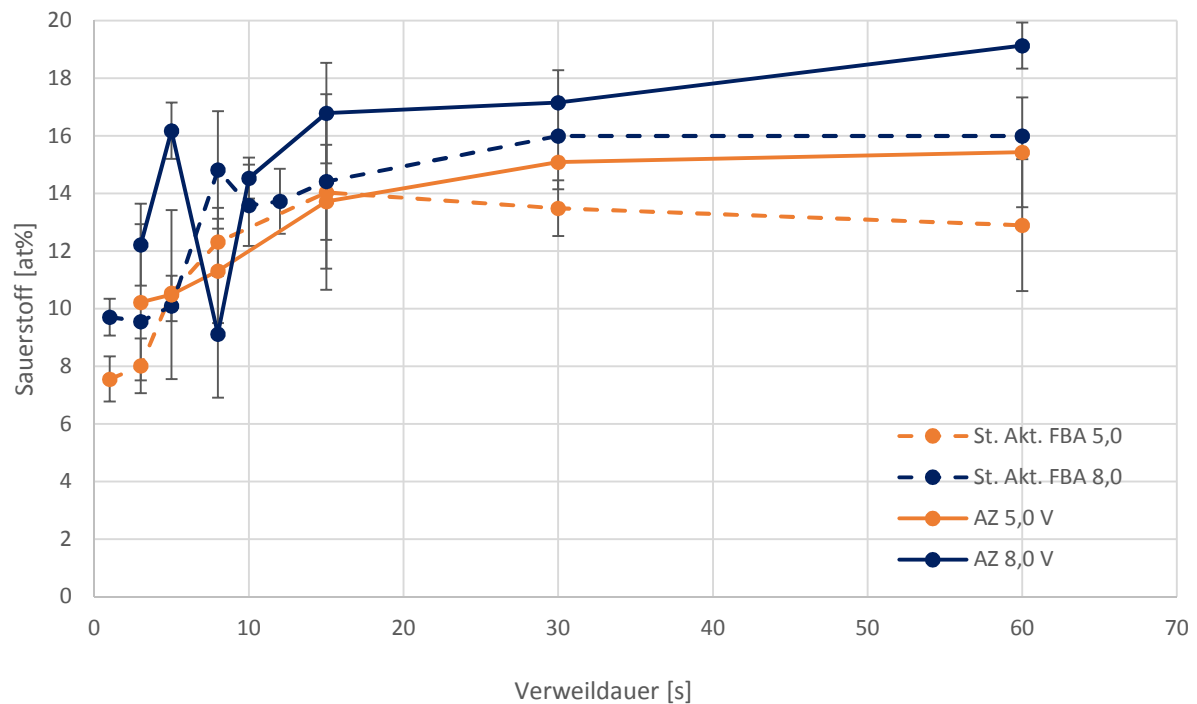


Abbildung 70: Sauerstoffabsolutgehalt in Abhängigkeit der Effektivspannung und der Verweildauer in der Aktivierungszelle und der Pilotanlage bei stationäre Aktivierung.

Als nächstes werden die Daten aus den Reihen mit höheren Effektivspannungen bei der stationären Aktivierung an der Pilotanlage mit denen der Aktivierungszellen verglichen. In Abbildung 70 sind die Werte des Sauerstoffabsolutgehalts geplottet. Der Abgleich der Entwicklung des Sauerstoffgehalts zwischen der Aktivierungszelle und der statischen Aktivierung an der Pilotanlage fällt ebenfalls positiv aus. Für die Aktivierungsreihen mit 5,0 V Effektivspannung verläuft die Entwicklung des Sauerstoffgehalts für die zwei Systeme im Rahmen des Fehlers analog. Bei einer Effektivspannung von 8,0 V zeichnet sich trotz der stationären Aktivierung in der Pilotanlage im Anfangsbereich (ersten 10 Sekunden) ein Versatz von 3 Sekunden in der Entwicklung des Sauerstoffsignals ab. Diese Verzögerung könnte der Dimensionierung der Anlage geschuldet sein und der daraus resultierenden Trägheit der Einstellung der geforderten Parameter. Dieses Argument ist im Falle der kontinuierlichen Aktivierung nicht gültig, da die Aktivierungsparameter konstant während der Carbonfaserbehandlung appliziert werden. Auch bei der Aktivierungsreihe bei 5 V ist zu Beginn die größte Diskrepanz im Sauerstoffabsolutgehalt zu beobachten. Abgesehen davon verlaufen die Kurven deutlich ähnlicher als bei der Realisierung des homogenen Spannungsprofils im kontinuierlichen Prozess. Für die stationäre Aktivierungsreihe bei 8,0 V Effektivspannung in der Pilotanlage ist auch zum ersten Mal der hohe Anstieg des Sauerstoffabsolutgehalts, analog zu dem in der Aktivierungszelle, zu beobachten. Somit konnte nachgewiesen werden, dass der zeitliche Versatz bei der Sauerstoffentwicklung im kontinuierlichen Prozess maßgeblich durch die Bewegung des Carbonfaserrovings durch den Elektrolyten beeinflusst wird, wenn vergleichbare Spannungsprofile anliegen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die anliegende Effektivspannung sowie die Verweildauer bei der Carbonfaseraktivierung entscheidend für die Sauerstoffbelegung sind, sowohl für den kontinuierlichen als auch für den statischen Aktivierungsprozess. Den Tendenzen kann daher eine Allgemeingültigkeit zugewiesen werden (für den betrachteten Parameterraum). Zusätzlich müssen die geometrischen Bedingungen der Anlage mit einbezogen werden. So wurde in Ref. (129) gezeigt, dass es durch die Einführung eines Gradienten beim Kathodenabstand zu einem erhöhten Sauerstoffabsolutgehalt auf der Carbonfaseroberfläche kommt. Diese Beobachtung kann ebenfalls durch das resultierende Spannungsprofil erklärt werden. Durch die Erhöhung des Kathodenabstands kommt es an dieser Stelle zu einer höheren anliegenden Spannung am Carbonfaseroving. Die Kenntnis des Spannungsprofils entlang des Carbonfaserovings bei der elektrochemischen Aktivierung im kontinuierlichen Prozess ist daher entscheidend für das Verständnis der Entwicklung des Sauerstoffgehalts an der Carbonfaseroberfläche. Trotz dieser Kenntnis ist die Vorhersage der resultierenden Sauerstoffmenge im kontinuierlichen Prozess komplexer als im statischen, da der Carbonfaseroving ein Spannungsprofil durchläuft und die Aktivierung des Carbonfaserovings zeitlich verzögert (gehemmt) ist.

5.5 Statistische Vollerhebung des kontinuierlichen Aktivierungsprozesses

In diesem Kapitel sollen die Stellhebel und deren Wechselwirkungen bei der elektrochemischen Aktivierung mit Hilfe eines vollfaktoriellen Versuchsplans identifiziert werden. Die bisher generierte Datenbasis an der Pilotanlage wird zur Definition des Parameterraums für den statistischen Versuchsplan (DoE) an der Pilotanlage verwendet. Ziel ist es, bei einer beliebigen Parameterwahl den Sauerstoffabsolutgehalt auf der Carbonfaseroberfläche vorhersagen zu können bzw. für einen gewünschten Sauerstoffabsolutgehalt die einzustellenden Parameter definieren zu können. Eine kurze Erläuterung bezüglich der Datenermittlung und deren Auswertung soll im einleitenden Kapitel gegeben werden.

5.5.1 Statistische Versuchsplanung – Design of Experiment

Die statistische Versuchsplanung soll mit möglichst wenigen Versuchen (Einzelexperimenten) den Wirkzusammenhang zwischen Einflussfaktoren (unabhängige Variable) und Zielgrößen (abhängige Variable) möglichst genau beschreiben. Dafür muss zunächst eine Systemanalyse, beruhend auf Vorkenntnissen, durchgeführt werden, um zum einen die richtigen unabhängigen Variablen und zum anderen den abbildbaren Parameterraum zu wählen. Abhängig von der Fragestellung und der Anzahl der unabhängigen Variablen können unterschiedliche Arten der statistischen Versuchsplanung gewählt werden. Zu den klassischen Variationen gehören der voll- und der teilfaktorielle Versuchsplan. Da es in dieser Arbeit um die möglichst genaue Beschreibung der Entwicklung des Sauerstoffgehalts unter verschiedenen Bedingungen bei der elektrochemischen Aktivierung geht, wurde entschieden, den vollfaktoriellen Versuchsplan zu verwenden. Der Vorteil des vollfaktoriellen Versuchsplans ist, dass sich alle Wechselwirkungen beschreiben lassen. Hierbei werden für jede unabhängige Variable 2 Werte gewählt (Minimum und Maximum) und alle möglichen Einstellkombinationen durchgeführt. Die Anzahl der benötigten Versuche (n) entspricht folglich der Anzahl der unabhängigen Variablen (p) mit je zwei Einstellungen, zu berechnen entsprechend der Formel (18):

$$n = 2^p. \quad (18)$$

Bei quantitativen (metrischen) Faktoren, wie hier verwendet, erfolgt die Auswertung der ermittelten Daten mit Hilfe der Regressionsanalyse. Am häufigsten kommen Regressionsmodelle zum Einsatz, die auf einer Linearkombination von Basisfunktionen beruhen. Die einfache lineare Regression modelliert die Abhängigkeit der abhängigen Variable y von der unabhängigen Variable x_1 einer Einflussgröße:

$$y = \beta_0 + \beta_1 \cdot f(x_1) + \varepsilon_i. \quad (19)$$

Wobei β_0 dem y-Achsenabschnitt, β_1 dem Regressionskoeffizienten und ε_1 dem additiven Fehlerterm (Abweichung vom idealen Zusammenhang) entspricht. Die Regressionskoeffizienten β_1 und die Konstante β_0 werden über die Methode des kleinsten Fehlerquadrats bestimmt, sodass die

Abweichung zwischen Daten und Modell möglichst klein ist (Taylor-Entwicklung - Minimierung der Summe der quadratischen Abweichung).

Bei der multiplen Regression kann das Modell um zusätzliche Einflussgrößen erweitert werden, und auch nicht lineare Zusammenhänge können beschrieben werden, wie sie zum Beispiel bei Wachstumsfunktionen eintreten. Der natürliche Logarithmus dient als mathematische Basis für viele Wachstums- und Zerfallsfunktionen. (54) In dem hier betrachteten Bereich des Parameterraums der elektrochemischen Aktivierung der Carbonfaser zeigt der Sauerstoffgehalt zunächst einen verhältnismäßig steilen Anstieg und stagnierte anschließend nach Erreichen einer parameterabhängigen Sättigungsgrenze. Somit beschreibt die Entwicklung des Sauerstoffabsolutgehalts näherungsweise eine logarithmische Wachstumsfunktion. Anstatt mit einer linearen Regression soll das Modell mit Hilfe des natürlichen Logarithmus beschrieben werden, um ein möglichst gutes Abbild der realen Daten geben zu können. Der multiplen Regression wird für die Ermittlung der Entwicklung des Sauerstoffabsolutgehalts folgende Gleichung zugrunde gelegt:

$$y = \beta_0 + \beta_1 \cdot \ln(x_1) + \varepsilon_i. \quad (20)$$

Anstatt der mathematischen Modellgleichung ist das Kurvendiagramm eine anschauliche Darstellungsform der Ergebnisse (Abbildung 71). Die Kurve der Zielgröße als Funktion der einzelnen Einflussgrößen ist umso steiler, je stärker der Einflussfaktor ist. Zudem können aus dem Kurvendiagramm für jede Einstellung die Zielgrößen abgelesen werden. Der Vertrauensbereich der Zielgröße resultiert aus der Streuung der Ergebnisse und der Vereinfachung des Modells gegenüber den wirklichen physikalischen Beziehungen und wird als Konfidenzintervall bezeichnet. Als Effekt bezeichnet man die Änderung der Zielgröße innerhalb der Einstellgrenzen (Minimum und Maximum). Das Konfidenzintervall und der Effekt sind ebenfalls in Abbildung 71 eingezeichnet. (131)

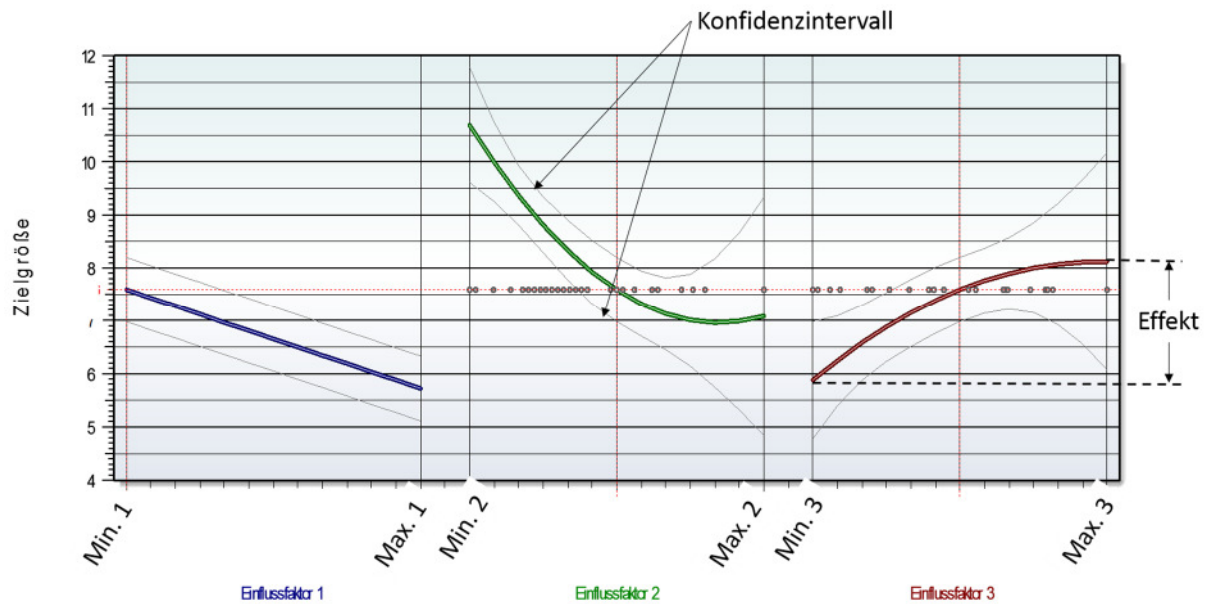


Abbildung 71: Exemplarische Darstellung eines Kurvendiagramms nach der multiplen Regressionsanalyse der Daten. (131)

Zur Überprüfung der Güte des Modells kann der Rechenwert des Modells über den experimentell bestimmten Wert aufgetragen werden (Bestimmtheitsmaß R^2). Je näher das Bestimmtheitsmaß bei 1 ($0 < R^2 < 1$) liegt, desto besser wird die Zielgröße in Abhängigkeit der Einflussfaktoren beschrieben.

Kommt es innerhalb der Einflussgrößen zu Wechselwirkungen, muss das Modell um das Produkt der Einflüsse erweitert werden:

$$y = \beta_0 + \beta_1 \cdot \ln(x_1) + \beta_2 \cdot \ln(x_2) + \beta_3 \ln(x_1) \cdot \ln(x_2) + \varepsilon_i. \quad (21)$$

Auch die Wechselwirkungen zweier Einflussgrößen lassen sich in Kurvenpaaren darstellen. Jeder Faktor mit einer Wechselwirkung resultiert in zwei Kurvenpaaren. Der Höhenunterschied der Kurven bildet den Effekt des jeweilig anderen Faktors ab, der Unterschied der Steigungen der Kurvenpaare die Höhe des Einflusses der Wechselwirkung. (131) (132)

5.5.2 Definition des Parameterraums für die statistische Vollerhebung

Geht man von einem Serienprozess der Oberflächenaktivierung von Carbonfasern aus, sind die relevantesten Fragen: was sind die einflussreichsten Aktivierungsparameter, welche Wechselwirkungen gibt es zwischen ihnen und zwischen welchen Grenzen kann die Zielgröße variiert werden? Im Folgenden sollen für die Einstellung des Sauerstoffabsolutgehalts bei der elektrochemischen Aktivierung die Stellhebel, die Wechselwirkungen und die zu Verfügung stehenden Variationen an der Pilotanlage mit Hilfe eines DoEs herausgearbeitet werden. Aufbauend auf den Vorkenntnissen der Parameterstudie im kontinuierlichen Prozess und mit Hilfe einer Systemanalyse wird der Parameterraum für den DoE definiert. Die Systemanalyse ist in Abbildung 72 dargestellt. Sie

zeigt die relevantesten unabhängigen Einflussgrößen, die direkt eingestellt werden können, sowie, durch Pfeile gekennzeichnet, abhängige Einflussgrößen, die aus den einstellbaren Einflussgrößen resultieren. Die Systemspannung, die Leitfähigkeit des Elektrolyten, der geometrische Aufbau und der Kathodenabstand definieren die Effektivspannung und das dazugehörige Spannungsprofil im betrachteten System. Dies gilt ebenso für die Verweildauer, die über die Geschwindigkeit und die Kathodenlänge eingestellt wird. Im Rahmen dieser Arbeit werden fünf der als am relevantesten betrachteten, direkt einstellbaren Parameter mit Hilfe der statistischen Vollerhebung bewertet. Es handelt sich dabei um die Systemspannung, die Leitfähigkeit, den Kathodenabstand, die Geschwindigkeit und die Kathodenlänge. Es handelt sich hierbei um die Parameter, die zum einen aus den Vorversuchen und aus der Literatur (23) (24) (25) (26) als am einflussreichsten betrachtet werden und zum anderen sehr robust einstellbar sind.

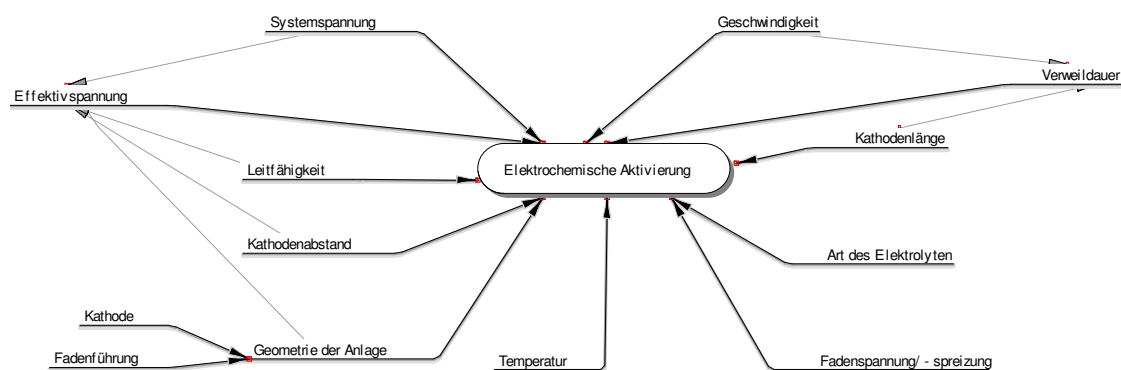


Abbildung 72: Systemanalyse für die elektrochemische Aktivierung der Carbonfaser und Darstellung der bereits bekannten Zusammenhänge der Parameter.

In Abbildung 72 sind weitere Einflussgrößen dargestellt wie die Temperatur oder die Fadenspannung. Diese werden im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Die Art des Elektrolyten, die ebenfalls als äußerst relevant betrachtet wird, soll in einem separaten Kapitel diskutiert werden.

Die fünf unabhängigen Parameter mit ihren Minima und Maxima, wie sie in Tabelle 16 gelistet sind, resultieren in 32 Versuchen. Zusätzlich soll noch eine weitere Messreihe bei einer mittleren Leitfähigkeit (30 mS/cm) dazu genommen werden, um eine höhere Datenbasis zu generieren. Es werden folglich insgesamt 48 Versuche mit unterschiedlichen Einstellungen mit jeweils einer Wiederholung durchgeführt. Für jede Einstellung und ihre Wiederholung werden an zwei Stellen Fasern entnommen und 5 XPS-Messungen pro Entnahmestelle durchgeführt. Der Mittelwert, der in die Modellermittlung eingeht, beruht folglich auf 20 XPS-Messungen. Der gewählte Parameterraum entspricht in etwa dem zuvor untersuchten Bereich an der Pilotanlage.

Tabelle 16: Betrachteter Parameterraum für den DoE der elektrochemischen Aktivierung der Carbonfaser an der Pilotanlage mit Ammoniumhydrogencarbonat als Elektrolyten.

Faktoren (p)	Minimum	Mittelpunkt	Maximum
Kathodenlänge [cm]	40		125
Geschwindigkeit [m/min]	14		2
Systemspannung	10		30
Kathodenabstand [cm]	1		5
Leitfähigkeit [mS/cm]	4	30	70
Anzahl Versuche	48		

5.5.3 Stellgrößen und Wechselwirkungen im kontinuierlichen Aktivierungsprozess

Aus den Vorversuchen ist bekannt, dass die Effektivspannung bzw. das Spannungsprofil einen starken Einfluss auf die Aktivierung haben. Über die Separierung der Daten hinsichtlich der Kathodenlänge soll gewährleistet werden, dass die anderen Parameter zunächst ohne die Änderung der Spannungsprofils durch die Kathodenlänge bewertet werden können. Es wurden also zunächst zwei DoEs mit vier unabhängigen Parametern ausgewertet mit konstanter KL von 40 cm und 125 cm mit jeweils 24 Messpunkten. Die zwei Parameterräume sind in Tabelle 17 gelistet. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Geschwindigkeiten in Verweildauern umgerechnet und die Kurvendiagramme auch in dieser Form dargestellt.

Tabelle 17: Separierung der gesamten Daten zu zwei DoEs durch konstante Kathodenlänge.

Faktoren (p)	DoE 1	DoE 2
Kathodenlänge [cm]	40	125
Geschwindigkeit [m/min] / Verweildauer [s]	14 und 2 / 1,7 und 12,0	14 und 2 / 1,7 und 12,0
Systemspannung	10 und 30	10 und 30
Kathodenabstand [cm]	1 und 5	1 und 5
Leitfähigkeit [mS/cm]	4 und 30 und 70	4 und 30 und 70
Anzahl Versuche	24	24

Um zunächst die Aussagekraft der Daten bewerten zu können, wurden die Modellergebnisse gegenüber den experimentell ermittelten Daten aufgetragen (Abbildung 73). Die Punkte besitzen für die kurze Kathodenlänge ein Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,92, und für die lange Kathodenlänge ist R^2 gleich 0,95. Das mathematische Modell beschreibt den Realverlauf somit für die lange Kathode etwas besser als für die kurze Kathodenlänge.

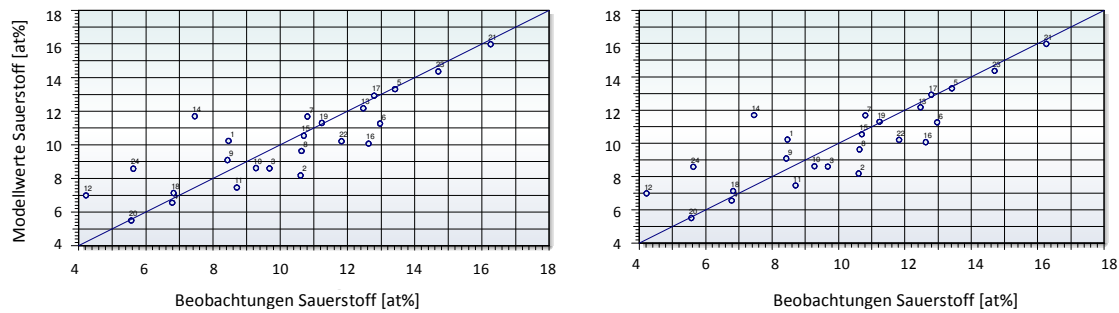


Abbildung 73: Modellergebnisse gegenüber den experimentell ermittelten Daten des Sauerstoffabsolutgehalts für die zwei Parameterräume des DoEs mit links: KL=40 cm und rechts: KL=125 cm.

Zunächst wurde die Zielgröße, der Sauerstoffabsolutgehalt in at%, in Abhängigkeit von den Einflussgrößen für die zwei unterschiedlichen Kathodenlängen im Kurvendiagramm dargestellt, für die kurze Kathodenlänge von 40 cm (Abbildung 74) und für eine Kathodenlänge von 125 cm (Abbildung 75). Die Kurven der Zielgrößen in Abhängigkeit der Einflussgrößen zeigen für beide Kathodenlängen vergleichbare Verläufe, bis auf die Abhängigkeit vom Kathodenabstand.

Für beide Kathodenlängen ist bei zunehmender Verweildauer im Elektrolytbad eine Zunahme des Sauerstoffabsolutgehalts gegeben, allerdings unterschiedlich ausgeprägt. Mit Zunahme der Leitfähigkeit im Elektrolytbad wird ein Abfall des Sauerstoffabsolutgehalts beobachtet. Auch hier zeichnet sich eine Abhängigkeit des Kurvenverlaufs gegenüber dem gewählten Parameterraum ab. Allerdings ist hier der steilere Abfall bei der kürzeren Kathode zu beobachten, während bei der Verweildauer der steilere Anstieg für die längere Kathode zu beobachten ist. Durch die Erhöhung der Systemspannung steigt der Sauerstoffgehalt. In Abhängigkeit der Systemspannung findet allerdings ein fast linearer Anstieg für den hier beobachteten Bereich des Sauerstoffabsolutgehalts statt, um einiges steiler für die kürzere Kathodenlänge.

Nicht eindeutig kann der Effekt des Kathodenabstands bei der kurzen Kathodenlänge interpretiert werden. Bei der kurzen Kathodenlänge (KL=40 cm) zeigt sich ein negativer Effekt bei der Erhöhung des Kathodenabstands, und bei langen Kathodenlängen (KL=125 cm) fällt der Einfluss auf den Sauerstoffgehalt positiv aus. Letzteres Verhalten wäre der zu erwartende Verlauf des Einflusses des Kathodenabstands auf den Sauerstoffabsolutgehalt gewesen, unter der Berücksichtigung der Zunahme der Effektivspannung bei höherem Kathodenabstand. Diese Beobachtung wird am Ende des Kapitels nochmal aufgegriffen. Zusammenfassend kann also gesagt werden: sobald sich der Einfluss der Verweildauer reduziert wie bei der kurzen Kathodenlänge, da generell nur kürzere Verweildauern im Bad realisiert werden, werden die anderen Parameter wie die Systemspannung und die Leitfähigkeit, zu den dominierenden Einflussgrößen. Bei der langen Kathode überlagert die daraus resultierende Verweildauer den Effekt der Spannung und der Leitfähigkeit. Es scheint demzufolge einen „kritischen“ Punkt zu geben, an dem sich der Einfluss der Parameter dreht.

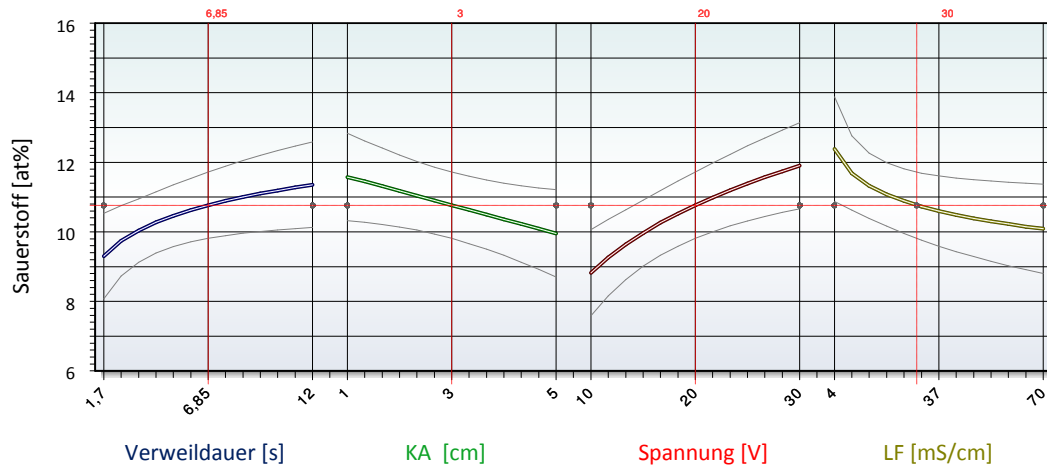


Abbildung 74: Sauerstoffabsolutgehalt in Abhängigkeit der Faktoren als Kurvendiagramm, KL=40 cm.

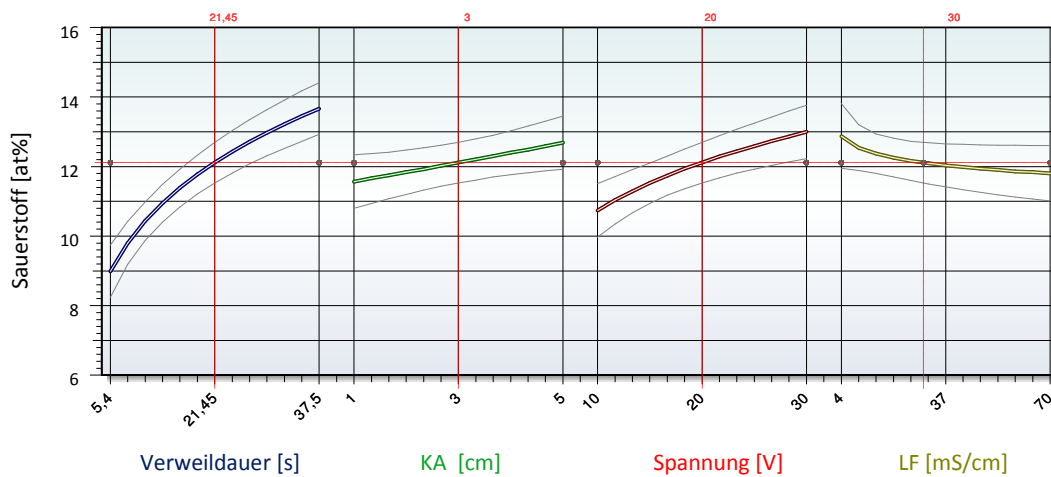


Abbildung 75: Sauerstoffabsolutgehalt in Abhängigkeit der Faktoren als Kurvendiagramm, KL=125 cm.

In der Abbildung 76 sind zur weiterführenden Diskussion die Effekte der Parameter auf den Sauerstoffgehalt für die zwei Kathodenlängen dargestellt. Der Effekt gibt den Hub des Sauerstoffabsolutgehalts für die unabhängige Variable an für einen bestimmten Punkt im Parameterraum an. Die zuvor diskutierten Beobachtungen werden nochmals deutlicher veranschaulicht. In Abbildung 76 links zeigt sich, dass bei geringerer Kathodenlänge die Systemspannung und die Leitfähigkeit die dominantesten Parameter sind und den größten Spielraum zur Variation des Sauerstoffgehalts generieren. Beide Parameter beeinflussen maßgeblich die Effektivspannung und das Spannungsprofil entlang des Carbonfaserrovings. Bei kurzen Kathodenlängen im Bad müssen folglich hohe Effektivspannungen an der Carbonfaser eingestellt werden, um einen hohen Sauerstoffabsolutgehalt auf der Carbonfaseroberfläche zu erzielen. Die Spannung hat einen Effekt von 3,0 at% Sauererstoff und die Leitfähigkeit einen Effekt von etwas über 2,2 at% Sauerstoff, während die Verweildauer bei 1,5 at% liegt. Bezieht man in die Betrachtung die längere Kathode mit ein, wird die Verweildauer maßgebend für die Aktivierung (Abbildung 76 rechts). Die Verweildauer erzielt einen Effekt von 4,5 at% Sauerstoff, während die Systemspannung und die

Leitfähigkeit nur noch mit 2,0 und 1,0 at% zum Sauerstoffabsolutgehalt beitragen können. Diese Ergebnisse lassen sich im Hinblick auf die Aktivierungsreihen an der Pilotanlage verstehen. Der zweite Parameterraum mit der hohen Kathodenlänge fällt in den Bereich der Verweildauer von 5 bis 37 Sekunden. In diesem Bereich beschreibt die Aktivierungskurve den steilen Anstieg und erzielt zumeist das spannungsabhängige Sättigungsniveau. Im ersten Parameterraum mit geringer Kathodenlänge, bei Verweildauern von 2 bis 12 Sekunden, kommt der Einfluss der Verweildauer noch nicht vollständig zum Tragen, die Carbonfasern müssen zunächst die gehemmte Aktivierung überwinden und die Sauerstoffkonzentration ist noch im Anfangsbereich. Dementsprechend kommen vor allem die Systemspannung und Leitfähigkeit zum Tragen.

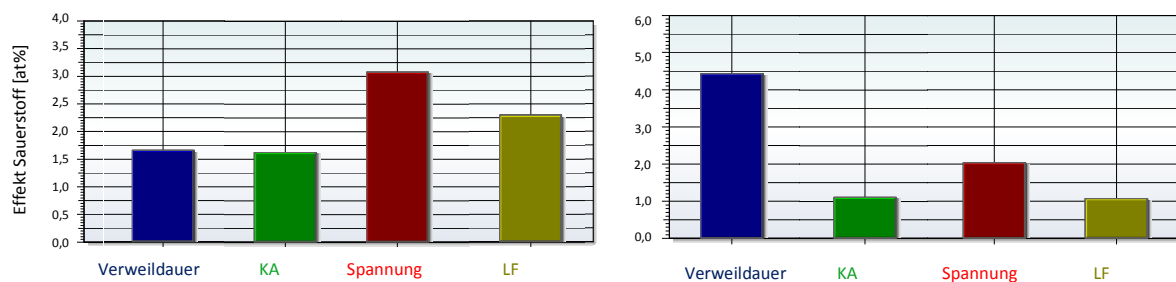


Abbildung 76: Darstellung des absolut Effekts der Parameter auf den Sauerstoffabsolutgehalt links: für KL=40 cm und rechts: KL=125 cm.

Die Wechselwirkungen der Parameter sind in Abbildung 77 und Abbildung 78 dargestellt. Der Höhenunterschied der Kurven an einem Punkt bildet den dazugehörigen Effekt des Parameters ab, der Unterschied der Steigungen der Kurvenpaare die Höhe des Einflusses der Wechselwirkung. (131)

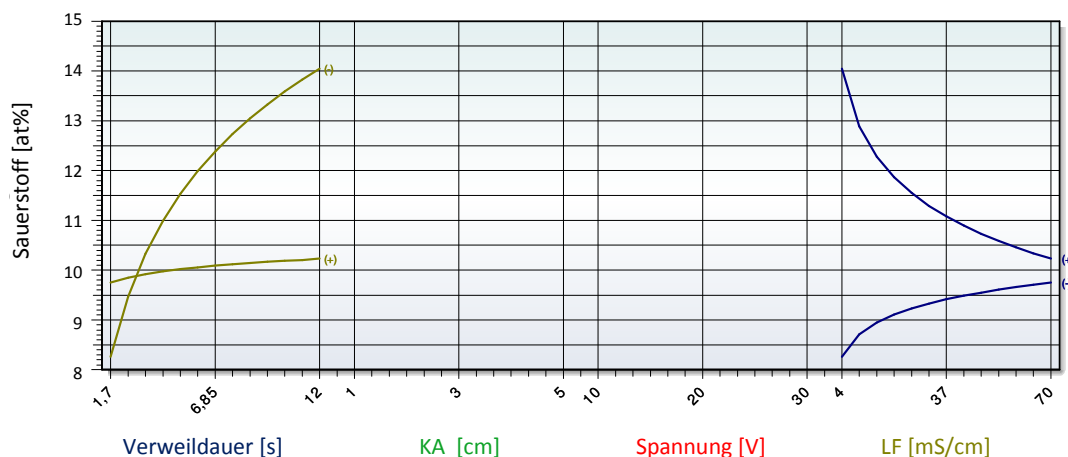


Abbildung 77: Darstellung des Effekts der Wechselwirkungen der Parameter auf den Sauerstoffabsolutgehalt für KL=40 cm.

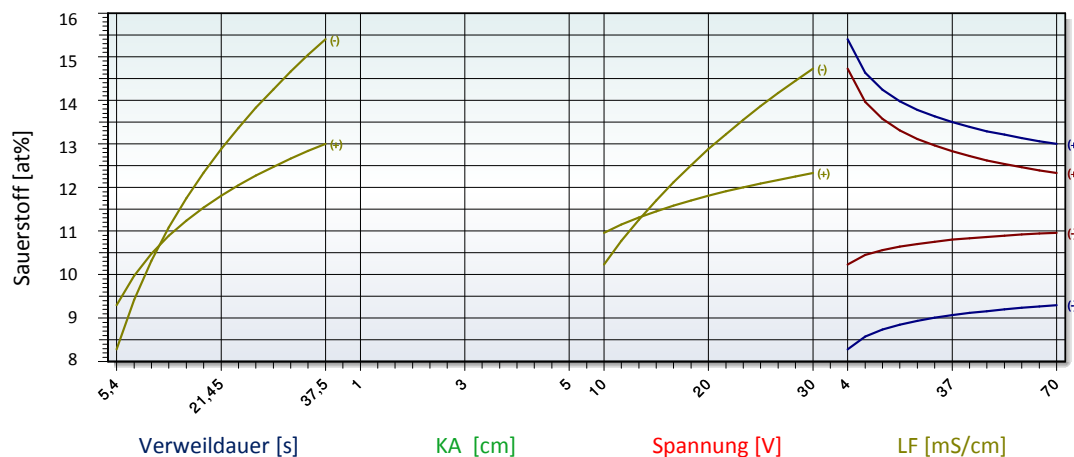


Abbildung 78: Darstellung des Effekts der Wechselwirkungen der Parameter auf den Sauerstoffabsolutgehalt für KL=125 cm.

Für die kurze Kathodenlänge kommt nur die Wechselwirkung zwischen Leitfähigkeit und Verweildauer zum Tragen. Bei geringen Leitfähigkeiten ist die Verweildauer entscheidend, während bei hohen Leitfähigkeiten die Verweildauer einen geringen Einfluss auf die Sauerstoffkonzentration auf der Carbonfaseroberfläche hat. Es kommt zu einer starken Wechselwirkung zwischen Leitfähigkeit und Verweildauer. Interessanterweise ist bei einer Verweildauer von bis zu 3 Sekunden der Effekt der Leitfähigkeit gegenläufig, nivelliert sich dann (Kreuzung der zwei Kurven), um anschließend mit zunehmender Verweildauern von bis zu 12 Sekunden zu steigen. Bei 12 Sekunden liegt der Effekt der Leitfähigkeit bei etwa 5 at% Sauerstoff, für den betrachteten Parameterraum. Vice versa können bei 4 mS/cm durch die Verlängerung der Verweildauer des Carbonfaserrovings von 2 auf 12 Sekunden im Elektrolytbad 5 at% mehr Sauerstoff generiert werden, während mit zunehmender Leitfähigkeit der Effekt der Verweildauer mehr und mehr schrumpft. Bei einer Leitfähigkeit von 70 mS/cm liegt der Effekt gerade noch bei 1 at% Sauerstoff.

Für die große Kathodenlänge kommt es zu einer vergleichbaren Wechselwirkung, der Effekt für der LF ist allerdings deutlich reduziert und erreicht bei 37 Sekunden sein Maximum mit etwa 2,5 at% Sauerstoff, während der Effekt der Verweildauer deutlicher ist. Bei einer Leitfähigkeit von 4 mS/cm liegt der Effekt der Verweildauer bei 7 at% Sauerstoff, selbst bei einer Leitfähigkeit von 70 mS/cm liegt der Effekt der Verweildauer noch bei 4 at% Sauerstoff.

Für die längere Kathode kommt zusätzlich die Wechselwirkung aus Leitfähigkeit und Spannung zum Tragen. Der Effekt der Leitfähigkeit auf die Spannung ist vergleichbar zu dem Effekt der Leitfähigkeit auf die Verweildauer, nur tendenziell etwas weniger stark ausgeprägt.

Die Spannung hat demzufolge ebenfalls bei niedrigen Leitfähigkeiten einen höheren Einfluss auf den Sauerstoffgehalt als bei höheren. Dies lässt sich wiederum anhand der resultierenden Effektivspannung erklären. Bei hohen Leitfähigkeiten von 30 und 70 mS/cm ist der Widerstand im Elektrolyten gering, dies resultiert in verhältnismäßig geringen Effektivspannungen an der Carbonfaseroberfläche. Selbst durch die Erhöhung von 10 auf 30 V Systemspannung fällt die Erhöhung

der Effektivspannung verhältnismäßig gering aus, von etwa 4 auf 7 V. Hingegen führen geringe Leitfähigkeiten zu einem hohen Spannungsabfall im Elektrolyten und im Umkehrschluss zu hohen Effektivspannungen am Carbonfaserroving. Bei der Applikation derselben Systemspannungen wie bei 70 mS/cm kann die Effektivspannung von etwa 5 auf 13 V angehoben werden. Dies kann durch die Untersuchungen der Aktivierungsreihen an der Pilotanlage belegt werden.

Der positive Einfluss des geringeren Kathodenabstands bei kürzerer Verweildauer aus der Abbildung 74 und die Wechselwirkung der Leitfähigkeit mit der Verweildauer (Kreuzung der Kurvenpaare in den Abbildung 77 und Abbildung 78), sind zwei Aspekte, die zunächst nicht zu erwarten waren. In Anbetracht der resultierenden Effektivspannungen wäre anzunehmen, dass die Erhöhung des Kathodenabstands sich positiv auf den Sauerstoffabsolutgehalt auswirkt und dass auch bei kurzen Verweildauern niedrige Leitfähigkeiten vorteilhaft für eine hohe Sauerstoffgeneration auf der Carbonfaseroberfläche sind. Gemeinsam ist den zwei Beobachtungen, dass es sich jeweils um sehr kurze Verweildauern (2-5 Sekunden) handelt. Eine mögliche Erklärung wäre, dass durch die schnelle Bewegung (14 m/min) und die damit einhergehende Verwirbelung des Mediums an der Carbonfaseroberfläche die Effekte „neutralisiert“ werden. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass bei kurzen Verweildauern ein kurzer Kathodenabstand und eine höhere Elektrolytkonzentration vorteilhafter sind, da unter diesen Bedingungen die Einstellung des stationären Zustands an der Grenzfläche besser gewährleistet werden kann. Diese Interpretation ergänzt sich mit der vorhergegangenen Beobachtung der gehemmten Aktivierung beim kontinuierlichen Prozess.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die drei relevanten Stellhebel bei der Carbonfaseraktivierung die Verweildauer des Carbonfaserrovings im Elektrolytbad, die elektrische Spannung und die Leitfähigkeit des Elektrolyten im Elektrolytbad sind, wobei diese Parameter zusätzlich in Wechselwirkung zueinander stehen. Führt man die Parameter der Systemspannung und Leitfähigkeit auf ihren sekundären Effekt zurück, beeinflussen beide maßgeblich die Effektivspannung und das Spannungsprofil entlang des Carbonfaserrovings. Präzisiert bedeutet dies, dass die Effektivspannung, beziehungsweise das Spannungsprofil, und die Verweildauer im Elektrolytbad entscheidend für den Sauerstoffgehalt auf der Carbonfaseroberfläche sind. Ob die Effektivspannung über die Leitfähigkeit oder die Systemspannung eingestellt wird, ist für den Sauerstoffgehalt dabei irrelevant.

5.5.4 Validierung der statistischen Erhebung

Zur Überprüfung der Gültigkeit des DoEs und dessen Vorhersagekraft auf die geforderte Zielgröße, wird das mathematische Modell mit den bereits ermittelten experimentellen Daten überprüft, den Geschwindigkeitsreihen an der Pilotanlage. Die zuvor separierten DoEs werden hierfür wieder zusammengeführt, um eine möglichst hohe Datenbasis zu generieren. Die Modellwerte sind in Abbildung 79 gegenüber den experimentellen Daten aufgetragen, der Bestimmtheitsgrad liegt bei $R^2=0,98$.

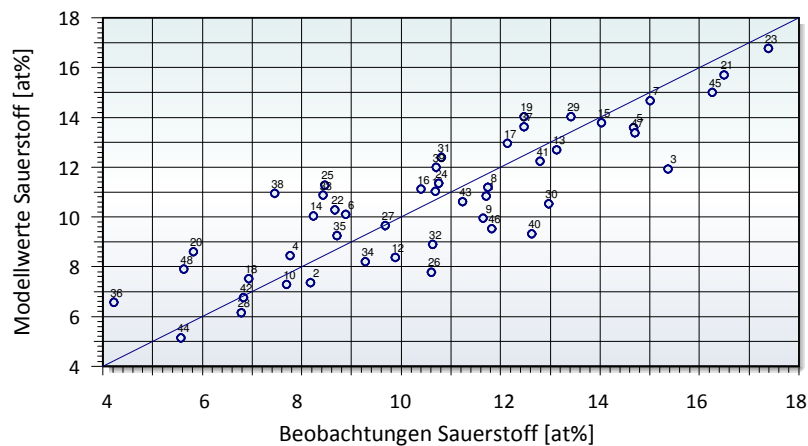


Abbildung 79: Modellwerte gegenüber den experimentell ermittelten Daten des Sauerstoffabsolutgehalts für den gesamten Parameterraum des DoEs.

Vergleicht man in Abbildung 80 die Werte der Geschwindigkeitsreihen, rote Markierungen, mit den Kurven aus dem statistischen Modell, sieht man, dass es vor allem im mittleren Verweildauerbereich bei extremen Einstellungen zu den stärksten Abweichungen kommt. Dies liegt zum einen an der Schwierigkeit des mathematischen Modells, den Realverlauf abzubilden. Zum anderen beruht die Modellermittlung auf einer Datenbasis, die sich entlang des Grenzbereichs des Parameterraums bewegt. Dies hat zur Folge, dass zwar ein hoher Grad an Übereinstimmung (R^2) zwischen dem mathematischen Modell und den experimentellen Daten gegeben ist. Wählt man allerdings beliebige Parameter, kann es zu signifikanten Abweichungen zwischen den mathematisch ermittelten Werten und den realen experimentellen Daten kommen. Zu sehen ist das für die niedrigste Aktivierungsreihe, $U=20$ V und $LF=30$ mS/cm (Abbildung 80): Die Werte aus der mathematischen Modellbildung liegen im mittleren Verweildauerbereich zu hoch. Für die höchsten Aktivierungsreihen ($U=30$ V, $LF=4$ mS/cm) sind die Werte aus der mathematischen Modellbildung im mittleren Verweildauerbereich zu niedrig berechnet.

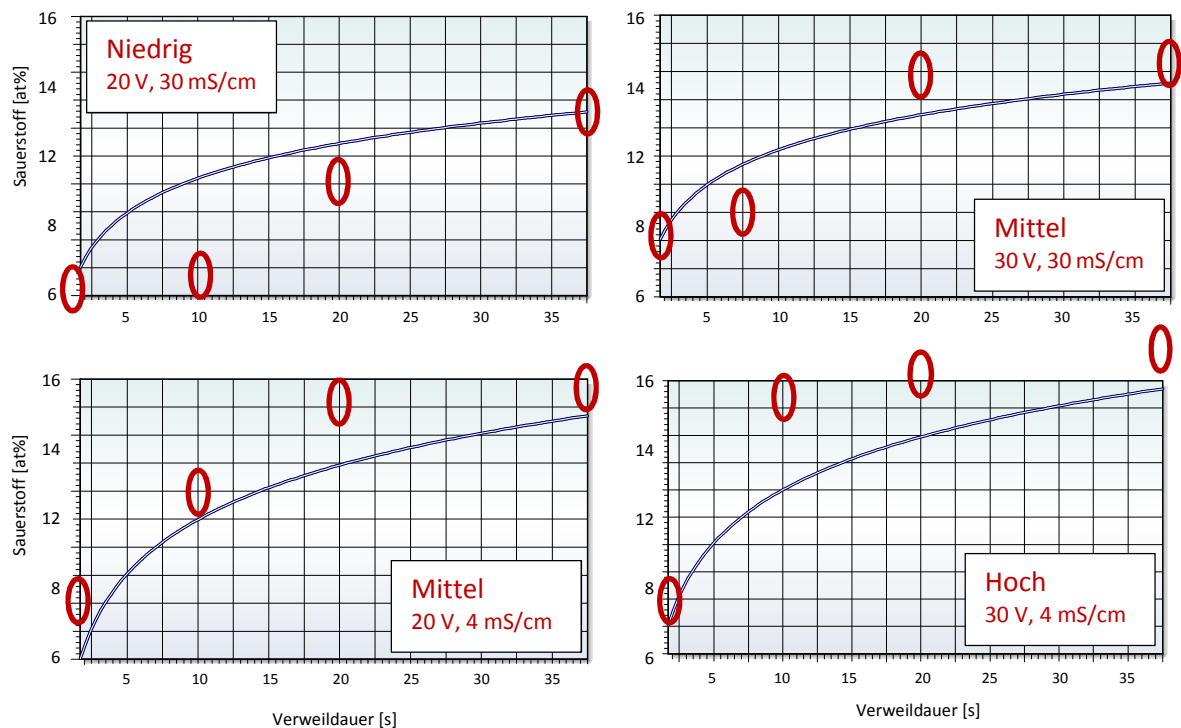


Abbildung 80: Sauerstoffabsolutgehalt in Abhängigkeit von der Verweildauer für verschiedene Systemspannungen (20 V und 30 V) bei einer Leitfähigkeit von 4 und 30 mS/cm zum Abgleich der experimentell ermittelten Werte (rote Markierungen) mit dem mathematische Modell des DoEs (logarithmische Kurvenfunktion, blau).

Das mathematische Modell kann die Verläufe des Sauerstoffgehalts bei der elektrochemischen Aktivierung der Carbonfaser näherungsweise beschreiben. Durch das fast sprunghafte Verhalten des Realsystems und die Modellbildung aus experimentell ermittelten Werten aus dem Randbereich des Parameterraums kommt es allerdings im mittleren Verweildauerbereich zu einer herabgesetzten Vorhersagekraft des statistischen Modells. Die Aktivierungsreihen bei 4 und 30 mS/cm sowie 20 und 30 V, zeigten nach einer kurzen Verweilzeit zwischen 5 und 8 Sekunden einen plötzlichen und steilen Anstieg des Sauerstoffgehalts auf der Carbonfaseroberfläche (Abbildung 81). Besonders ausgeprägt ist dies bei der Reihe bei 4 mS und 30 V innerhalb der ersten 3 Sekunden. Dieser steile Anstieg ist umso ausgeprägter, je höher die Effektivspannung ist. Mit der zugrunde liegenden logarithmischen Wachstumsfunktion lässt sich dieses Verhalten mathematisch schwer beschreiben. Die Verweildauer im Serienprozess liegt im einstelligen Sekundenbereich. Unter Beachtung dieser Bedingung sollen im nächsten Kapitel drei Aktivierungssets gewählt werden, um Carbonfasern mit einer möglichst unterschiedlichen Sauerstoffbelegung zu erzielen.

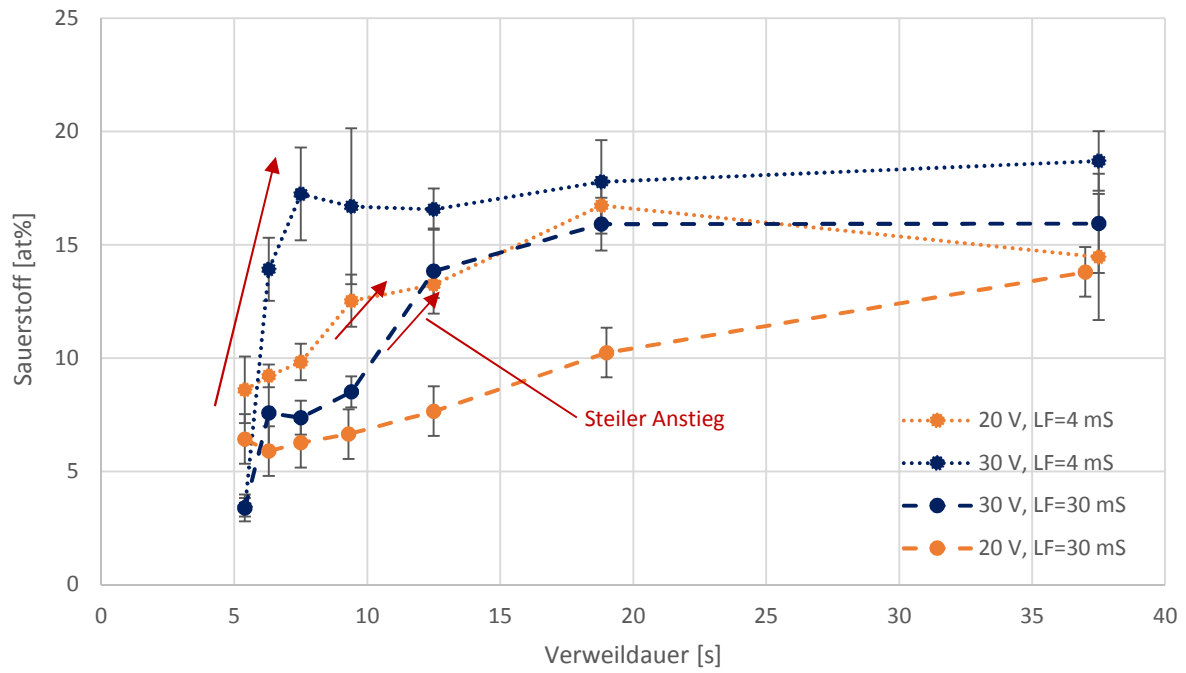


Abbildung 81: Sauerstoffabsolutgehalt in Abhängigkeit von der Systemspannung und der Verweildauer bei 4 und 30 mS/cm an der Pilotanlage.

5.6 Ermittlung der Aktivierungsparameter für die Carbonfasersets

Unter Verwendung des DoEs werden drei möglichst unterschiedliche Aktivierungsstufen für die Carbonfasern gewählt. Sie sollen gleichzeitig einen Transfer auf den Serienprozess ermöglichen, d.h. möglichst keine konstruktiven Maßnahmen an der Anlage erfordern. Dabei bietet dieser Ansatz eine weitere Validierung der Gültigkeit des statistischen Modells und gleichzeitig die Grundlage für die Bewertung des Einflusses der elektrochemischen Aktivierung auf die Wechselwirkung mit der Schlichte und dem Harz in den folgenden Kapiteln.

5.6.1 Statistische Ermittlung der Aktivierungsparameter für die Carbonfasersets

Mit Hilfe des mathematischen Modells kann bei einer beliebigen Parameterwahl der resultierende Sauerstoffgehalt auf der Carbonfaseroberfläche vorhergesagt werden. Unter produktionsnahen Bedingungen soll das statistische Modell drei Parametersets identifizieren, bei denen sich der Sauerstoffabsolutgehalt möglichst stark unterscheidet und dennoch möglichst wenige Parameter gleichzeitig variiert werden müssen. Die erzielten Höchstwerte des Sauerstoffgehalts auf der Carbonfaseroberfläche liegen für den Parameterraum des DoEs zwischen 17-18 at% Sauerstoff. Die hierzu benötigte Verweildauer ist nicht mit dem Serienprozess vereinbar. Da die Geschwindigkeit bzw. die Verweildauer durch die Liniengeschwindigkeit der Serienbehandlung der Carbonfaser vorgegeben ist, wird der Parameterraum um diesen Freiheitsgrad reduziert und die Verweildauer auf eine Behandlungszeit von 7,5 Sekunden (10 m/min bei einer Kathodenlänge von 125 cm) fixiert.

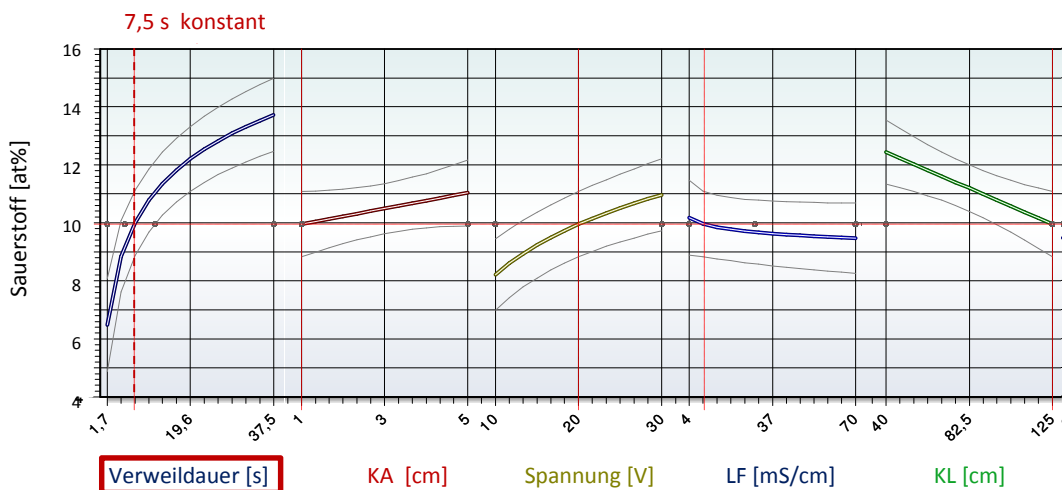


Abbildung 82: Sauerstoffabsolutgehalt in Abhängigkeit der Parameter Kathodenabstand, Systemspannung, Leitfähigkeit und Kathodenlänge als Kurvendiagramm für den gesamten Parameterraum, die Verweildauer ist konstant mit 7,5 s.

Abbildung 82 zeigt den Parameterraum bei der konstanten Verweildauer. Durch die Variation der Systemspannung ergibt sich ein Spielraum von 8 bis 11 at% Sauerstoff. Variiert man die Leitfähigkeit, kann ein Sauerstoffgehalt zwischen 8 und 10 at% Sauerstoff erzielt werden. Variiert man die Spannung gleichzeitig mit der Leitfähigkeit, kommt es durch die Wechselwirkung der beiden Parameter zum doppelten Anstieg des Sauerstoffgehaltes. In Tabelle 18 sind die gewählten Parametersets gelistet,

zusammen mit dem theoretisch berechneten Sauerstoffgehalt auf der Carbonfaseroberfläche. Die drei Parametersätze sollen entsprechend dem Sauerstoffgehalt den Begriffen „niedrig, mittel und hoch“ aktiviert zugeordnet werden.

Tabelle 18: Parameter für die drei Aktivierungsgrade und resultierender Sauerstoffabsolutgehalt nach statistischer Berechnung O [at%]* für die elektrochemische Aktivierung bei seriennahen Behandlungsparametern.

Aktivierungsgrad	LF [mS/cm]	Verweildauer [s]	U _{Sys} [V]	U _{eff} [V]	O [at%]*
Niedrig	70	7,5	10	6	7
Mittel	10	7,5	20	10	10
Hoch	4	7,5	30	13	12

5.6.2 Chemische Oberflächenzusammensetzung der Carbonfasersets

Die zunächst mit Hilfe des mathematischen Modells berechneten Sauerstoffabsolutgehalte auf der Carbonfaseroberfläche sollen in diesem Kapitel experimentell validiert werden. Die Carbonfasermodifikation findet entsprechend der aus Tabelle 18 gelisteten Parameter statt. Die Carbonfasersets werden dann chemisch und topographisch analysiert. In Tabelle 19 und Tabelle 20 sind die Daten der XPS-Analyse der Carbonfasersets nach der Aktivierung an der Pilotanlage gelistet. Zum einen die Oberflächenelementzusammensetzung und zum anderen die Anteile der funktionellen Gruppen. Beim Vergleich der Werte aus der Tabelle 19 mit denen aus der Tabelle 18 zeigt sich, dass die theoretisch berechneten Werte gut mit den experimentell ermittelten Werten des Sauerstoffgehalts übereinstimmen.

Tabelle 19: XPS-Daten der Carbonfasern mit den unterschiedlichen Aktivierungsgraden bei 7,5 m/min, KL=125cm und KA=1 cm.

Aktivierungsgrad (AG)	C [at%]	O [at%]	N [at%]
Unbehandelt	96,9 ± 0,8	1,8 ± 0,7	1,3 ± 0,4
Niedrig	91,9 ± 1,6	6,5 ± 1,4	1,6 ± 0,4
Mittel	88,0 ± 1,4	9,8 ± 1,3	2,2 ± 0,4
Hoch	85,7 ± 1,7	12,2 ± 1,6	2,1 ± 0,6

Tabelle 20: XPS-Fitdaten der Carbonfasern mit den unterschiedlichen Aktivierungsgraden bei 10 m/min, KL=125cm und KA=1 cm.

AG	COR [at%]	C=O [at%]	COOR [at%]	C _{sat.} [%]
Unbehandelt	16,2 ± 0,9	3,9 ± 0,2	3,6 ± 0,2	5,8 ± 0,6
Niedrig	17,3 ± 1,3	4,3 ± 0,9	3,1 ± 0,6	4,8 ± 1,1
Mittel	16,6 ± 1,4	3,6 ± 0,8	3,5 ± 0,7	2,5 ± 1,4
Hoch	16,2 ± 3,3	5,2 ± 1,1	4,8 ± 0,9	1,9 ± 1,1

Die Fitanalysen der C1s-Spektren zeigen wieder, dass die Anteile der Peaks für die unbehandelte und für die niedrig aktivierte Carbonfaser sehr nahe beieinander liegen. Berücksichtigt man den Sauerstoffabsolutgehalt, der um das Dreifache erhöht ist für die aktivierte Carbonfaser, wird die Erhöhung der funktionellen Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche ersichtlich. Der Flächenanteil der Hydroxylgruppen ist für die Aktivierungsreihe praktisch konstant. Der Anteil der Carbonyl- und Carboxylgruppen nimmt mit dem Aktivierungsgrad der Carbonfaser zu, während der Anteil des Satellitenpeaks abnimmt. Alle Carbonfasersets haben einen Sauerstoffabsolutgehalt niedriger als 14 at%. Für die Fitergebnisse ist bei allen Sets der stufenartige Abfall der Verhältnisse der funktionellen Gruppen mit zunehmender Oxidationsstufe zu beobachten.

5.6.3 Topographie der Carbonfaseroberfläche

Neben der Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der Carbonfaseroberfläche bei unterschiedlichen Aktivierungsgraden, ist die Topographie der Carbonfaser essentiell, um später den Abgleich mit den beschichteten und extrahierten Carbonfasern ziehen zu können. Die AFM-Analyse der Carbonfaseroberfläche resultiert in zwei Arten der Rauigkeiten. Zum einen beschreibt sie die Fibrillenstruktur und zum anderen eine Nanostruktur auf den Fibrillen der Carbonfaseroberfläche. Der Durchmesser der einzelnen Fibrillen liegt im Größenordnungsbereich von etwa 100 nm, während die Nanostrukturen im Skalenbereich um die 10 nm liegen. Wie in Ref. (92) bestimmt, liegt die mittlere Rauigkeit der Nanostrukturen für aktivierte Carbonfasern bei etwa 0,4 nm und für beschichtete Carbonfasern bei etwa 0,1 nm. Die AFM-Aufnahmen wurden mit Hilfe des in Ref. (92) entwickelten Algorithmus ausgewertet, und die in Abbildung 83 dargestellten Bilder setzen sich aus der Fibrillenstruktur (graue Farbskala) und der durch den Algorithmus bestimmten Nanostruktur auf den Fibrillen (bunte Farbskala) zusammen. Für alle drei Carbonfasertypen ist, wie in der Literatur bereits beschrieben, eine hohe Anzahl gleichmäßig verteilter Nanostrukturen auf der Fibrillenstruktur zu finden. (92)

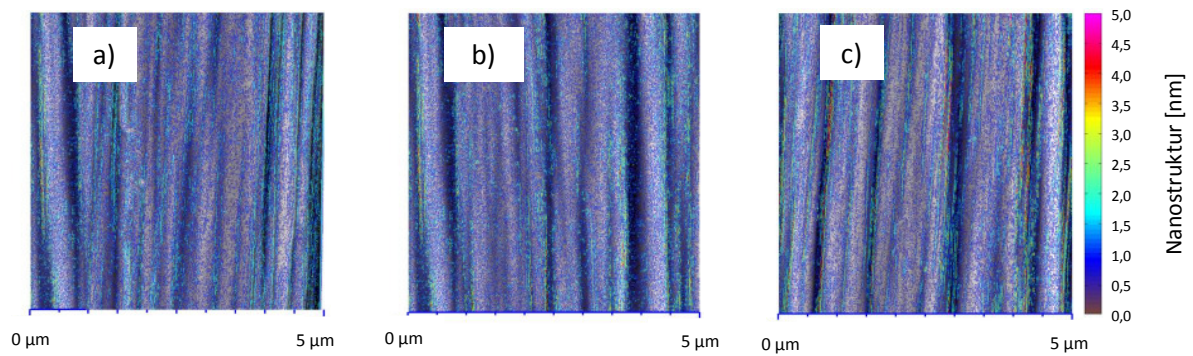


Abbildung 83: AFM-Bilder a) einer unbehandelten, b) einer niedrig und c) einer hoch aktivierten Carbonfaser ausgewertet nach dem Algorithmus nach Ref. (92), Fibrillenstruktur (grau) und Nanostruktur (bunt).

Die berechneten Werte für die Nano- und Fibrillenrauigkeit sind in Tabelle 21 zusammengefasst. Innerhalb der ermittelten Schwankungsbreiten besitzen alle Carbonfasern, angefangen bei der unbehandelten bis hin zur hoch aktivierten, dieselben Fibrillen- und Nanorauigkeiten. Es ist keine signifikante Veränderung der Oberflächentopographie zu beobachten. Allerdings zeichnet sich eine minimale Tendenz zur Erhöhung der Fibrillenrauigkeit bei harschen Aktivierungsbedingungen ab. (109)

Tabelle 21: Fibrillen- und Nanorauhigkeit der Carbonfasern mit den unterschiedlichen Aktivierungsgraden und der unbehandelten Carbonfaser.

Aktivierungsgrad	Fibrillenrauigkeit [nm]	Nanorauhigkeit [nm]
Unbehandelt	15 ± 3	$0,6 \pm 0,1$
Niedrig	17 ± 5	$0,7 \pm 0,2$
Mittel	18 ± 3	$0,7 \pm 0,2$
Hoch	21 ± 3	$0,7 \pm 0,2$

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch die Parametervariation bei der elektrochemischen Aktivierung der Carbonfaser mit Ammoniumhydrogencarbonat vor allem die chemische Zusammensetzung an der Oberfläche beeinflusst wird. Je stärker die Aktivierung, desto mehr Sauerstoff und Carboxylgruppen bilden sich auf der Carbonfaseroberfläche aus. Topographisch zeigen sich nur marginale Unterschiede bei der Fibrillenrauigkeit, die im Rahmen des Fehlers nicht durch Signifikanzen zu belegen sind.

6 Faser-Schlichte-Wechselwirkung

Aus den Ergebnissen des vorherigen Kapitels sind unterschiedliche Aktivierungszustände abgeleitet worden, die zusammen mit der unbehandelten Carbonfaser als Ausgangsmaterial zur Betrachtung der Wechselwirkung zwischen Carbonfaser und Schlichte verwendet werden. Aktuell wird der Effekt der Schlichte zumeist indirekt durch die Überprüfung der mechanischen Kennwerte im CFK-Laminat untersucht. (114) (102) Nach der chemisch-physikalischen Charakterisierung der Schlichte soll sich dieses Kapitel mit der Möglichkeit befassen, durch analytische Methoden die Wechselwirkung zwischen Carbonfaseraktivierung, Schlichte und Harz genauer zu analysieren.

6.1 Chemische Charakterisierung des Schlichtesysteme

Die zwei epoxidbasierten Schlichtesysteme, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden, werden zunächst bezüglich ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften untersucht. Die hier betrachteten Größen sind die Molekülgröße, die thermische Beständigkeit und die chemische Reaktionsfreudigkeit des Schlichtepolymers. Die Größe ist von Interesse, um nach der Carbonfaserextraktion die experimentellen Untersuchungen an der extrahierten Carbonfaser bewerten zu können. Die thermische Beständigkeit ist relevant da in kommerziellen Anwendungen zur Laminatherstellung die Carbonfaser im Folgenden thermische Prozesse durchläuft. In dem hier betrachteten Fall liegt das Prozessfenster bei maximal 220°C für 120 s. Die Schlichte darf im Rahmen dieses Prozessfensters daher keine Degradation der reaktiven Gruppen zeigen. Zur Bewertung des Einflusses der Schlichte auf die mechanischen Eigenschaften und ihrer Rolle im Verbundwerkstoff wurden gezielt zwei Schlichtesysteme gewählt, die sich in ihrer Reaktivität maßgeblich unterscheiden: **Epoxid 1** mit nur einer reaktiven Epoxidgruppe und **Epoxid 2** mit multiplen Epoxidgruppen pro Molekül. Die Bestimmung der Reaktivität erfolgt mittels der volumetrischen EEW-Titration.

6.1.1 Reaktivität und Größenverteilung der Schlichtemoleküle

Die zwei Schlichtesysteme wurden mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) analysiert. Die GPC-Kurven von Epoxid 1 (rot) und Epoxid 2 (blau) sind in Abbildung 84 dargestellt. Die dünnen Linien sind die Chromatogramme der Schlichten, sie werden mit Hilfe eines Light Scattering (LS) Detektors detektiert. Über die Retentionszeit kann die Masse der eluierenden Moleküle bestimmt werden. In diesem Fall gilt, je kleiner das Molekül ist, desto länger braucht es, um den Detektor zu erreichen. Die Retentionszeit ist die Zeit, die ein Analyt in der Chromatographie benötigt, um die Säule zu passieren (zu eluieren). Durch die Kombination der Informationen der Retentionszeit (aus dem Chromatogramm) und der Information des Refraction Index Detektors, der die Konzentration der Moleküle bestimmt, erhält man die molekulare Gewichtsverteilung der Polymerdispersion. Die dicken Linien, in Abbildung 84, sind die ausgewerteten Molmassenverteilungen von Epoxid 1 (rot) und Epoxid 2 (blau). Bei

Betrachtung der Hauptpeaks, stellt man fest, dass es sich bei Epoxid 1 um ein Einkomponentensystem handelt, es besitzt einen breiten Hauptpeak. Dagegen ist Epoxid 2 ein Gemisch mehrerer Komponenten, es sind mehrere einzelne scharfe Peaks im Hauptpeak erkennbar. Die Schlichtemoleküle von Epoxid 2 sind durchschnittlich etwas kleiner als die von Epoxid 1, erkennbar durch die etwas zu längeren Retentionszeiten versetzten Hauptpeaks des Chromatogramms. Beide Systeme besitzen neben den Hauptkomponenten einen gewissen Anteil einer größeren Komponente (kürzere Retentionszeit), diese entspricht stabilisierend wirkenden Additiven.

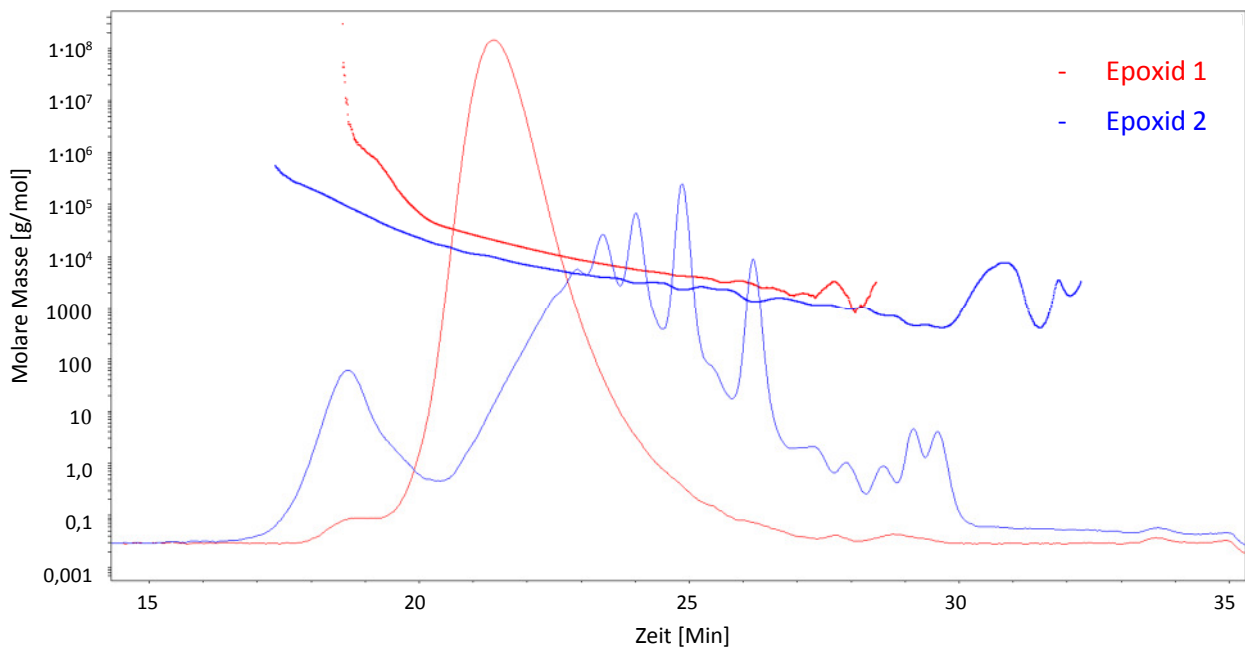


Abbildung 84: Chromatogramme (dünne Linie) und molekulare Gewichtsverteilung der Polymerdispersion (dicke Linie) der zwei Schlichtesysteme Epoxid 1 (rot) und Epoxid 2 (blau).

Von den Herstellern ist bekannt, dass es sich bei den Schlichten jeweils um ein auf Bisphenol-A-Basis epoxidfunktionalisiertes Polymer handelt. Es ist zudem bekannt, dass Epoxid 1 nur eine Epoxidgruppe und Epoxid 2 mehrere Epoxidgruppen pro Molekül besitzt. (133) Die Strukturformeln der Verbindungen sind schematisch in Abbildung 85 dargestellt. Die reaktiven Epoxidgruppen sind durch rote Kästen gekennzeichnet.

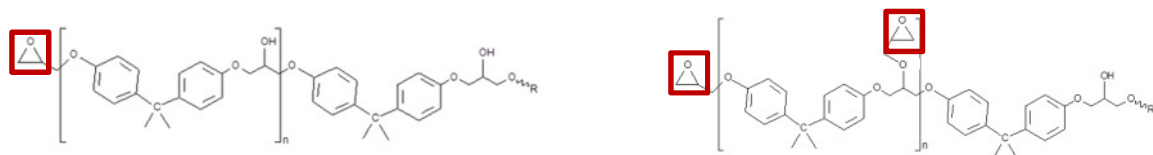


Abbildung 85: Schematische Strukturformeln Epoxid 1 mit nur 1 Epoxidgruppe (links) und Epoxid 2 mehrere Epoxidgruppen (rechts) pro Schlichtemolekül mit einem Bisphenol-A-Grundgerüst.

Beruhend auf der Summenformel der Grundgerüste auf Bisphenol-A-Basis und der begründeten Annahme, dass zwischen 1 und 25 Monomere polymerisiert sind (133), liegen die Molekülgrößen zwischen 3 und 40 nm (Tabelle 22). Anhand der GPC-Analyse der Schlichtemoleküle ist davon auszugehen, dass Epoxid 2 tendenziell etwas kleiner ist als Epoxid 1.

Tabelle 22: Theoretisch berechnete Größenordnung von Epoxid 1 und Epoxid 2 bei unterschiedlichen Polymerisationsgraden.

Schlichtesystem	N = 1 [nm]	N = 25 [nm]	EEW [Eq/g]
Epoxid 1	3	40	60,0
Epoxid 2	3	40	3720,0

Zur quantitativen Erfassung der Reaktivität von Epoxid 1 im Vergleich zu Epoxid 2 wurden für beide Schlichtesysteme EEW-Titrationsen durchgeführt. Für Epoxid 1 werden 56,0 Eq/g und für Epoxid 2 3713,0 Eq/g detektiert. Selbst unter der Voraussetzung, dass Epoxid 1 tendenziell etwas größer ist als Epoxid 2, sind mindestens eine 10er Potenz mehr Epoxidgruppen pro Molekül an Epoxid 2 gebunden als an Epoxid 1.

Nachdem die Schlichte einer chemischen Grundcharakterisierung unterzogen wurde, gilt es die Frage der Stabilität der Schlichte bei den unterschiedlichen Prozesstemperaturen zu klären. Vor allem die Stabilität der Epoxidgruppen ist entscheidend. Die Schlichtesysteme werden zunächst thermisch belastet und anschließend werden mittels EEW-Titration die verbleibenden Epoxidgruppen quantitativ bestimmt. Die Schlichte wurde bei drei Temperaturstufen zwischen 150° C und 225°C für jeweils 10 Minuten temperiert. Die resultierenden EEW-Werte sind in Tabelle 23 gelistet. Innerhalb des prozessrelevanten Temperaturfensters findet keine Degradation der Epoxidgruppen statt. Bei 225°C ist für Epoxid 1 und Epoxid 2 jeweils der niedrigste Mittelwert an Epoxidequivalenten zu detektieren, alle Werte liegen allerdings im Rahmen des Fehlers auf einem Niveau. Beide Schlichtesysteme besitzen somit die zuvor hergeleitete Anbindungsmöglichkeit über die Epoxidgruppen an die Carbonfaser oder das Harzsystem, auch nach der Temperaturbelastung im Serienprozess. Da Epoxid 1 allerdings nur eine Epoxidgruppe besitzt, kann diese nur an eine der zwei Komponenten binden im Gegenzug zu Epoxid 2 mit mehreren Epoxidgruppen pro Molekül.

Tabelle 23: EEW-Werte von Epoxid 1 und Epoxid 2 bei Raumtemperatur (RT) und nach der Temperaturbelastung im prozessrelevanten Temperaturbereich für 10 Minuten bei 150, 175 und 225°C.

Schlichtesystem	RT _{Referenz}	150 °C	175 °C	225 °C
Epoxid 1 [Eq/g]	56,0 ± 14,0	69,0 ± 17,0	53,0 ± 13,0	51,0 ± 15,0
Epoxid 2 [Eq/g]	3713,0 ± 12,0	3720,0 ± 14,0	3719,0 ± 11,0	3701,0 ± 17,0



175 °C	Nach der themischen Belastung der Schlichte bei unterschiedlichen Temperaturen für eine Stunde, zeigte sich
200 °C	folgendes Bild (Abbildung 86): Nach der thermischen Belastung bei 225°C ist ein leicht bräunlich Rand zu erkennen, bei weiterer
225 °C	Temperaturzunahme kommt es zur Verbrennung der Schlichte unter atmosphärischen Bedingungen. Das Infrarotspektrum der
250 °C	bei 225°C thermisch behandelten Schlichte zeigt noch keine signifikanten Veränderungen der charakteristischen
300 °C	Epoxidbanden. Erst nach der Temperaturbelastung bei 250°C sind keine charakteristischen Banden mehr zu detektieren.

Abbildung 86: Optischer Bewertung der temperaturbelasteter Schlichte nach einer Stunde.

6.1.2 Chemische Charakterisierung der beschichteten Carbonfaser

Um den Einfluss der Funktionalisierung und der Reaktivität der Schlichte zu bewerten, wurden die Carbonfasersets jeweils mit den zwei unterschiedlichen Epoxid-Schlichtesystemen beschichtet. Da bei 1 Gew.-% Schlichte eine Schichtdicke auf der Carbonfaser von etwa 50 nm ausgebildet wird, während die Ausdringtiefe der Elektronen bei der XPS-Messung höchstens bei 10 nm liegt, wird folglich nur die Schlichteschicht analysiert. In Abbildung 87 links sind die C1s-Spektren der beschichteten Carbonfasern mit Epoxid 1 und Epoxid 2 zu erkennen. Das C1s-Spektrum der beschichteten Carbonfaser beschreibt einen Doppelpeak. Die chemische Analyse der Zusammensetzung der beschichteten Carbonfaseroberfläche bringt zwei Elemente hervor – Kohlenstoff und Sauerstoff. Das [C]:[O]-Verhältnis der beiden beschichteten Carbonfasern ist identisch. Die Schlichtemoleküle setzen sich zu etwa 80 at% aus Kohlenstoff und 20 at% Sauerstoff zusammen. Somit spiegeln die XPS-Kurven die zuvor dargestellten Strukturformeln der Schlichtemoleküle aus Abbildung 85 (Seite 101) wider. Die Werte sind in Tabelle 24 gelistet. Der resultierende Fit ist in Abbildung 87 rechts dargestellt und wird mit zwei Kurven, mit Bindungsenergien bei 284,8 und 286,2 eV angefitet. Der Hauptpeak gehört zum aliphatischen Grundgerüst des Schlichtemoleküls, und der Peak zu höheren Bindungsenergien stammt von den Hydroxyl-, Ether- und Epoxidgruppen der Schlichte. Die Überlagerung der unterschiedlichen Sauerstoffgruppen verhindert die quantitative Analyse der Epoxidgruppen mittels XPS.

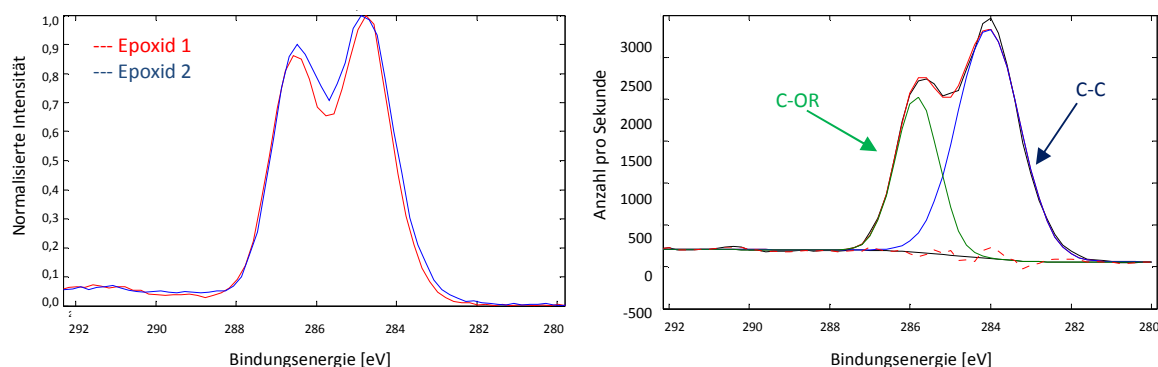


Abbildung 87: C1s XPS-Spektrum der Carbonfaseroberfläche der beschichteten Carbonfasern mit Epoxid 1 und Epoxid 2 (links) und das gefittete C1s-Spektrum exemplarisch für Epoxid 1 (rechts).

Die XPS-Daten zusammen mit den C1s-Fits sind in Tabelle 24 gelistet. Da die Moleküle auf derselben Polymergrundstruktur aufgebaut sind, lassen sich nicht nur identische Elementzusammensetzungen finden, sondern es sind ebenfalls die Fit-Ergebnisse der C1s-Spektren identisch. Dass der Peakanteil von Peak 2 im C1s-Peak nicht mit dem Sauerstoffabsolutgehalt zusammenpasst, hängt mit der Struktur des Schlichtemoleküls zusammen. Ungefähr 85 % der Sauerstoffatome im Schlichtemolekül sind an zwei Kohlenstoffatome gebunden, Abbildung 85 (Seite 101). Von beiden geht ein Signal aus, was zur Verdopplung der formalen Integralfläche von Peak 2 führt.

Tabelle 24: XPS-Daten und XPS-Fitdaten der beschichteten Carbonfasern mit Epoxid 1 und Epoxid 2.

Schichte	C [at%]	O [at%]	C-C [%]	C-OR [%]
Epoxid 1	80,2 ± 2,3	19,8 ± 2,2	61,9 ± 2,5	38,2 ± 1,7
Epoxid 2	79,7 ± 2,6	20,3 ± 2,3	60,9 ± 2,7	39,2 ± 1,5

In Abbildung 88 sind exemplarisch die AFM-Aufnahmen der beschichteten Carbonfasern mit Epoxid 1 (links) und Epoxid 2 (rechts) gezeigt. Die Auswertung der AFM-Bilder erfolgte analog zu dem zuvor beschriebenen Verfahren. (92) Während die unbeschichteten Carbonfasern eine ausgeprägte, homogen verteilte Nanostruktur zeigen, sind die AFM-Aufnahmen der beschichteten Carbonfasern auf der Nanoebene quasi glatt.

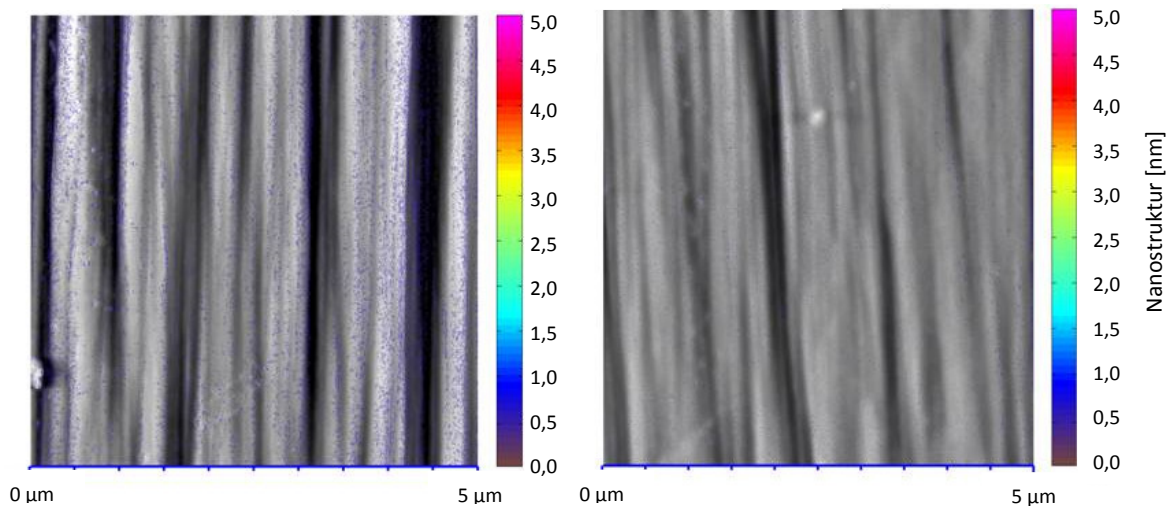


Abbildung 88: AFM-Bilder der beschichteten Carbonfasern mit Epoxid 1 (links) und Epoxid 2 (rechts) ausgewertet nach dem Algorithmus nach Ref. (92), Fibrillenstruktur (grau) und Nanostruktur (bunt).

Die Fibrillen- und Nanorauigkeit der beschichteten Carbonfasern sind in Tabelle 25 gelistet. Die beiden beschichteten Carbonfasern zeigen vergleichbare Nano- und Fibrillenrauigkeiten. Die Schlichte reduziert die Nanorauigkeit von 0,7 nm auf 0,1-0,2 nm, da sie diese überdeckt. Das damit verbundene auffüllen der Fibrillenstruktur ist für die Reduktion der Fibrillenrauigkeit von Werten um die 17 nm auf 6-7 nm verantwortlich.

Tabelle 25: Fibrillen- und Nanorauhigkeit der Carbonfasern mit Epoxid 1 und Epoxid 2.

Schlichte	Fibrillenrauigkeit [nm]	Nanorauigkeit [nm]
Epoxid 1	$7 \pm 4,0$	$0,2 \pm 0,1$
Epoxid 2	$6 \pm 3,0$	$0,1 \pm 0,1$

6.2 Analyseketten zur Bewertung des Reaktionspfads der Schlichte

Nachdem die zugrundeliegende Aktivierung der Carbonfaser, die Schlichte und die beschichteten Carbonfasern charakterisiert sind, befasst sich dieses Kapitel mit der Wechselwirkung von der Carbonfaseraktivierung mit der Schlichte. Um diese bewerten zu können, muss die chemisch gebundene Schlichtemonolage auf der Carbonfaseroberfläche für weitere Analysen zugänglich gemacht werden. Es sollen zwei Ansätze hinsichtlich ihres Potentials bewertet werden. Die erste Methode beruht auf dem Prinzip der thermischen Entschlichtung. Ziel ist es, die rein adhäsiv gebundenen (schwächere Wechselwirkung) Schlichtemoleküle durch thermische Belastung zu entfernen, sodass der kovalent gebundene Anteil auf der Carbonfaser verbleibt. Der zweite Ansatz befasst sich mit der nasschemischen Entschlichtung der Carbonfaser bis zur kovalent gebundenen Monolage.

6.2.1 Thermische Entschlichtung der Carbonfaser

Die mit 1 Gew.-% beschichteten Carbonfasern wurden daraufhin jeweils für eine Stunde unter atmosphärischen Bedingungen bei 200, 250, 300 und 400 °C geheizt. Anschließend wurden die Carbonfasern mittels XPS und AFM analysiert. Die resultierenden AFM-Bilder sind in Abbildung 89 dargestellt. Wegen der linearen Struktur der Schlichtemoleküle ist anzunehmen, dass bei einer Freilegung der Monolage die ursprüngliche Fibrillenstruktur wieder erkennbar wird. Bei 200 °C zeigt sich eine Kraterstruktur auf der Carbonfaseroberfläche, bei 300°C wird diese feiner strukturiert und nach einer Stunde, bei 400 °C im Ofen, zeigt die Carbonfaser annähernd die zuvor beobachtete Fibrillenstruktur der aktivierten Carbonfaser. Auf Grund der Vorkenntnisse aus der thermischen Belastung der Reinschlichte in Kombination mit Infrarotspektroskopie liegt der Schluss nahe, dass bei dieser Temperatur bereits die Pyrolyse der Schlichtemoleküle stattgefunden hat.

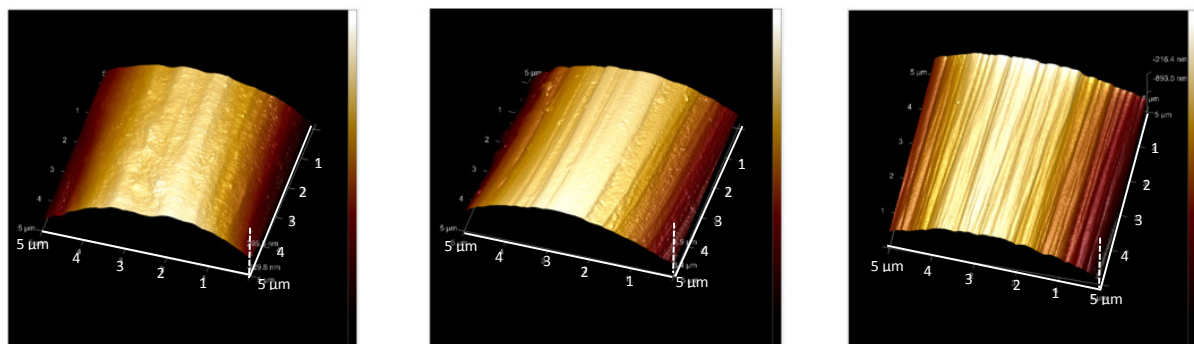


Abbildung 89: 3D-AFM Bilder zur Darstellung der topographischen Entwicklung der beschichteten Carbonfaser nach der thermischen Vorbehandlung bei 200 °C (links), 300°C (mitte) und 400 °C (rechts).

Zur qualitativen Analyse des verbleibenden organischen Anteils auf den thermisch extrahierten Carbonfasern wurden XPS-Spektren der unterschiedlich temperierten Carbonfasern aufgenommen. In Abbildung 90 sind die C1s-Spektren der thermisch vorbehandelten Carbonfasern für Epoxid 1 (links) und Epoxid (2) rechts übereinander gelegt. Bereits bei 200 °C ist eine deutliche Abnahme der

organischen Komponenten zu beobachten. Das C1s-Spektrum zeigt nur noch eine Schulter, anstatt der ausgeprägten Doppelpeakstruktur der beschichteten Carbonfaser (Abbildung 87, Seite 104). Bei 250 und 300 °C ist die Schulter weiter degradiert. Erst das Spektrum nach Heizen bei 400 °C deutet auf das Verschwinden des organischen Rests auf der Carbonfaseroberfläche hin. Dies bestätigt die Beobachtungen der AFM-Aufnahmen.

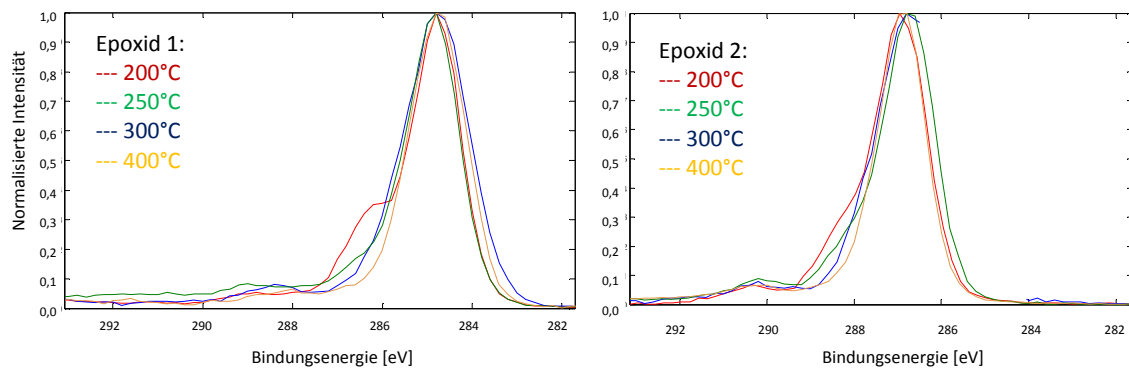


Abbildung 90: C1s XPS-Spektren der Carbonfaseroberfläche nach der thermischen Belastung der Carbonfasern bei 200 °C (rot), 250 °C (grün), 300 °C (blau) und 400 °C (gelb) für Epoxid 1 (links) und Epoxid 2 (rechts).

Es konnten zwar qualitativ unterschiedliche Abbaustufen beobachtet werden. Allerdings lässt sich der Pyrolyseprozesse der Schlichtemoleküle nicht von der thermischen Entfernung der rein adhäsiv gebundenen Schlichtemoleküle separieren. Eine weiterführende Betrachtung der Entschlichtung der Carbonfasern mittels thermogravimetrischer Analyse könnte sich als durchaus erkenntnisreich erweisen. Für die hier gegebene Fragestellung erweist sich die betrachtete Methode als nicht zielführend.

6.2.2 Nasschemische Extraktion der Schlichte von der Carbonfaseroberfläche

Die nasschemische Extraktion der Carbonfaser ist eine geeignete Methode für die Entfernung der Schlichte von Carbonfasern. Als effizient hat sich dabei die Soxhletextraktion erwiesen. Der Vorteil dieses Verfahren liegt in der Verwendung eines heißen Lösungsmittels mit Rückflusskühler, der das Lösungsmittel reinigt und erneut zur Extraktion der Schlichte verwendet. Diese Extraktionsmethode gewährleistet eine kontinuierliche Extraktion über einen längeren Zeitraum. Zudem wird durch die Rückführung des Lösungsmittels, mit Hilfe des Rückflusskühler, die Schlichte im Lösungsmittel aufkonzentriert. Die unterschiedlich hoch aktivierten, mit den zwei verschiedenen Schichten beschichteten Carbonfasern wurden mittels Soxhletextraktion entschlichtet. AFM-Bilder der extrahierten Carbonfasern sind in der Abbildung 91 zu sehen, beispielhaft für zwei hoch aktivierte Carbonfasern mit Epoxid 1 und Epoxid 2. Die ausgeprägte homogen verteilte Nanostruktur, die für beide System wieder zu erkennen ist, fällt als erstes ins Auge. Sie ist vergleichbar mit der der aktivierten Carbonfasern, unabhängig vom verwendeten Schlichtesystem und vom Aktivierungsgrad.

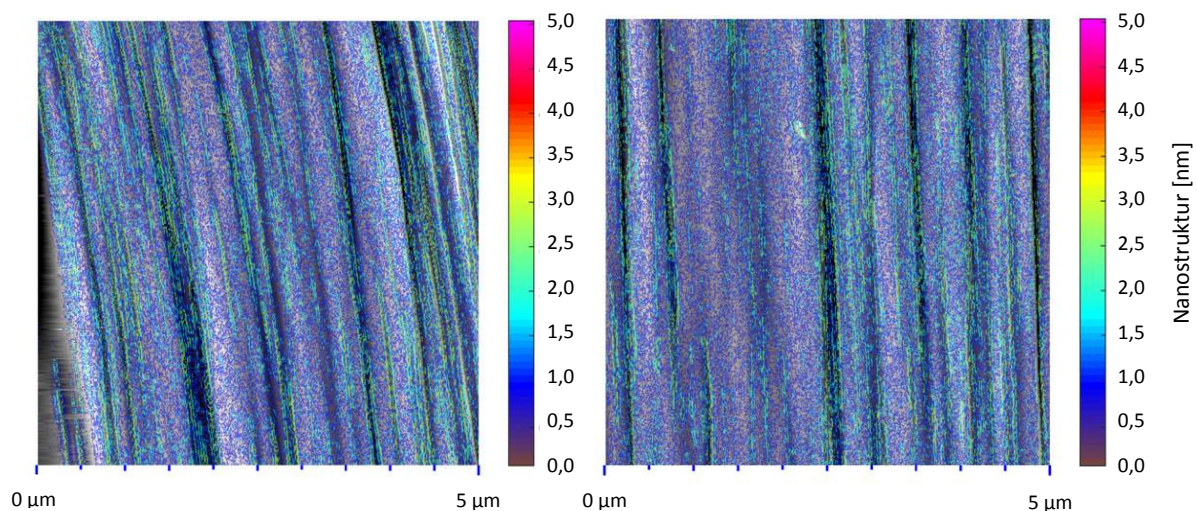


Abbildung 91: AFM-Bilder der extrahierten Carbonfasern, hoch aktiviert mit Epoxid 1 (links) und Epoxid 2 (rechts) ausgewertet nach dem Algorithmus nach Ref. (92), Fibrillenstruktur (grau) und Nanostruktur (bunt).

Zur detaillierteren Betrachtung der Struktur müssen die Werte aus der Tabelle 26 herangezogen werden. Die Werte der ursprünglichen Fibrillenrauigkeit zwischen 15 und 21 nm werden wieder erreicht, genauso wie die Nanorauigkeit von 0,6-0,7 nm (Tabelle 21, Seite 99). Falls auf den extrahierten Carbonfasern ein organischer Rest zurückgeblieben ist, ist anzunehmen, dass der Großteil der physikalisch (adhäsiv) gebundenen Schlichtemoleküle durch das Lösungsmittel von der Carbonfaseroberfläche abgewaschen und die chemisch gebundene Monolage auf der Carbonfaseroberfläche freigelegt wurde.

Tabelle 26: Fibrillen- und Nanorauigkeit der extrahierten Carbonfasern, hoch aktiviert mit Epoxid 1 und Epoxid 2 beschichtet.

Extrahierte Carbonfaser	Fibrillenrauigkeit [nm]	Nanorauigkeit [nm]
Hoch aktiviert, Epoxid 1	$18 \pm 4,8$	$0,7 \pm 0,2$
Hoch aktiviert, Epoxid 2	$16 \pm 3,3$	$0,5 \pm 0,2$

Anschaulich dargestellt in Abbildung 92 ist die Ausprägung der Fibrillen- und Nanorauigkeit der Carbonfasern nach den unterschiedlichen Behandlungsschritten. Diese Grafik verdeutlicht die Abnahme der topographischen Strukturen nach der Beschichtung der Carbonfasern und die anschließende Rückbildung der Oberflächenstrukturen nach der Extraktion.

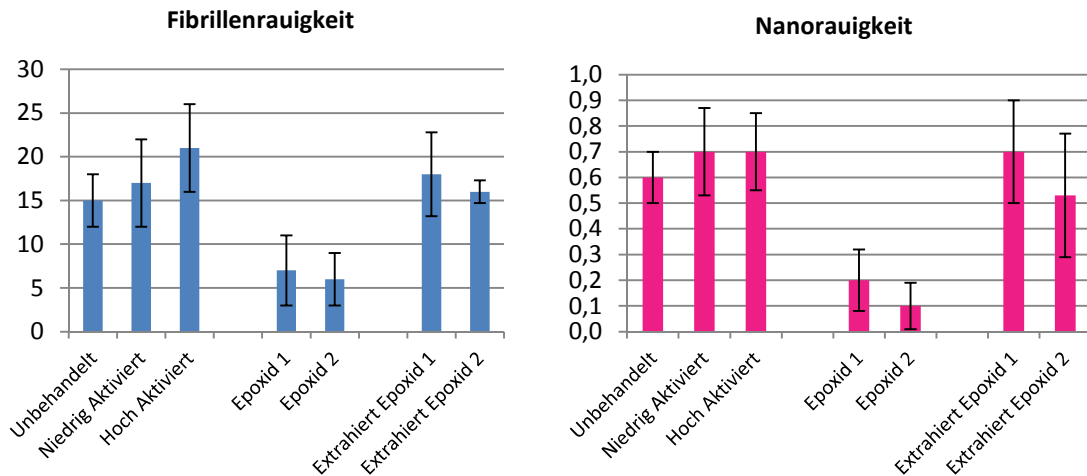


Abbildung 92: Fibrillen- und Nanorauigkeit der Carbonfasern nach den unterschiedlichen Behandlungsschritten.

Um zu prüfen, ob noch Schlichtemoleküle auf der Carbonfaseroberfläche zu finden sind, werden zur Bewertung die extrahierten Carbonfasern ebenfalls mittels XPS analysiert. Wieder dient die Ausprägung der Schulter bei höheren Bindungsenergien als Indikator für den Verbleib von organischen Resten auf der Carbonfaseroberfläche. In Abbildung 93 sind die C1s-Spektren der extrahierten Carbonfasern für unterschiedliche Aktivierungsgrade für Epoxid 1 (links) und Epoxid 2 (rechts) abgebildet. Deutlich zu erkennen ist, dass die Ausprägung der Schulter mit dem Aktivierungsgrad der Carbonfaseroberfläche korreliert. Für beide Schlichtesysteme ist bei einer höheren Aktivierung eine größere Menge an verbleibenden organischen Strukturen (Schlichte) detektierbar, was wiederum auf eine höhere Wechselwirkung der Schlichte mit der erhöhten Anzahl an funktionellen Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche schließen lässt. Der Aktivierungsprozess ist damit entscheidend für eine gute Faser-Schlichte-Wechselwirkung.

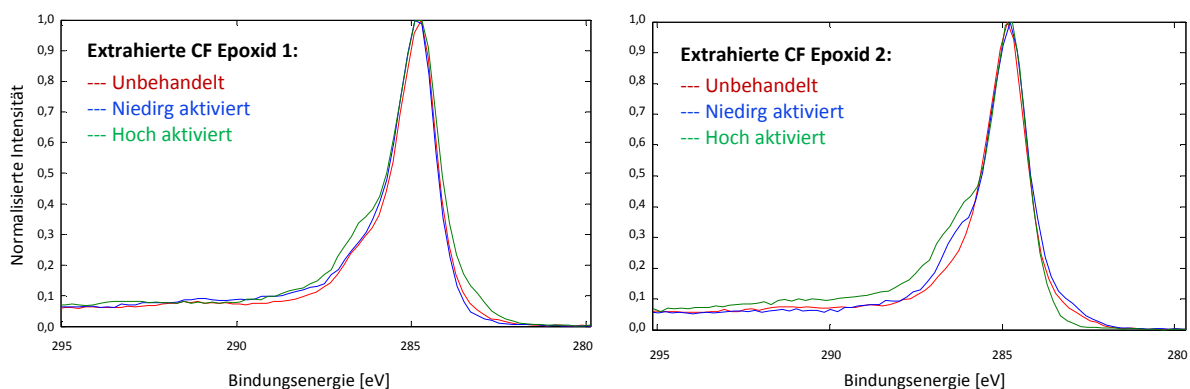


Abbildung 93: C1s-Spektren der extrahierten Carbonfasern mit Epoxid 1 (links) und Epoxid 2 (rechts) für unterschiedliche Aktivierungsgrade.

In Abbildung 94 werden die C1s-Spektren der extrahierten Carbonfasern entsprechend ihres Aktivierungsgrades verglichen. Es zeigt sich, dass vor allem bei einer höheren Aktivierung der Carbonfaseroberfläche auch die höhere Reaktivität der Schlichte entscheidend wird. Beim Vergleich der extrahierten Carbonfasern ohne elektrochemische Aktivierung (unbehandelt) ist der verbleibende organische Anteil auf der Carbonfaseroberfläche praktisch identisch. Während bei der hoch aktivierten

Carbonfaser für die höher funktionalisierte Schlichte auch ein größerer organischer Rest auf der extrahierten Carbonfaser verbleibt.

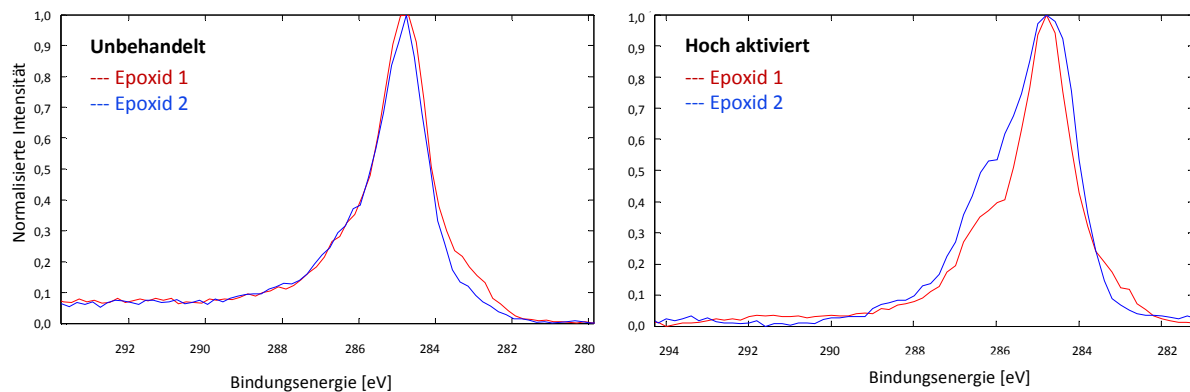


Abbildung 94: C1s-Spektren der extrahierten Carbonfasern unbehandelt (links), niedrig aktiviert (Mitte) und hoch aktiviert (rechts).

Es konnte somit gezeigt werden, dass mit Hilfe der XPS-Analyse der extrahierten Carbonfasern qualitative Aussagen über die Faser-Schlichte-Wechselwirkung getroffen werden können. Diese wird zum einen vom Aktivierungsgrad der Carbonfaser und zum anderen von der Reaktivität der Schlichte beeinflusst.

6.2.3 Bestimmung der Restreaktivität der extrahierten Carbonfaser

Die zuvor beschriebenen analytischen Untersuchungen an der Carbonfaser sind ein Teil der Analysenkette zur Bewertung des chemischen Reaktionspfads der Schlichte im Carbonfaserverbundwerkstoff. Um eine kovalente Bindung zwischen Carbonfaser und Harz zu generieren, muss entweder das Harz eine direkte Bindung mit der Carbonfaser eingehen oder mit den kovalent an der Carbonfaser gebundenen Schlichtemolekülen. Die extrahierten Carbonfasern werden daher hinsichtlich ihrer Anzahl an Epoxidgruppen auf der Carbonfaseroberfläche untersucht.

Die Werte der EEW-Titration der extrahierten Carbonfasern, die mit Epoxid 1 und Epoxid 2 beschichtet sind, können aus der Tabelle 27 entnommen werden. Wie zu erwarten ist, konnten auf der extrahierten Carbonfasern mit Epoxid 1 keine Epoxidgruppen mehr detektiert werden. Dies bedeutet, dass der mittels XPS detektierte verbleibende Schlichteanteil mit der einen Epoxidgruppe eine kovalente Bindung mit der Carbonfaseroberfläche eingegangen ist. Für die extrahierten Carbonfasern mit Epoxid 2 konnte eine sehr geringfügige Menge an Epoxidgruppen detektiert werden. Nimmt man zur Berechnung des EEW-Wert die durch die Formel (18) gegebene Gleichung, verfälscht dies das Ergebnis, da bezogen auf die Einwaage (extrahierte Carbonfaser) nur wenig Epoxidgruppen messbar sind. Die quantitativ bestimmten Epoxidgruppen stammen eigentlich nur von der kovalent gebundenen Monolage der Schlichtemoleküle auf der Carbonfaseroberfläche, die aus der Carbonfaser selber bestehende Volumenstruktur macht aber den Großteil der Masse der Einwaage aus. Die eingewogene Masse der extrahierten Carbonfasern wird folglich korrigiert, um ein besseres Bild der

verbleibenden Reaktivität zu bekommen. Die Masse der auf der Oberfläche befindlichen Schlichte bei den ursprünglich beschlichteten Carbonfasern macht 1 Gew.-% aus. Der ursprüngliche Wert der Einwaage wird folglich durch den Faktor 100 geteilt (m_{Korr}), der korrigierte Wert ist ebenfalls in Tabelle 27 gelistet. Der daraus resultierende Wert für Epoxid 1 bleibt bei 0,0 Eq/g während der Wert für Epoxid 2 auf 270,0 Eq/g ansteigt, was einem Neuntel des ursprünglichen EEW-Wertes der reinen Schlichte (3713,0 Eq/g) entspricht.

Tabelle 27: EEW-Werte der extrahierten Carbonfaser für Epoxid 1 und Epoxid 2.

Schlichtesystem	EEW [Eq/g]	EEW _{Korr.} [Eq/g]
Epoxid 1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
Epoxid 2	3,0 ± 0,2	270,0 ± 50,0

Die freien Epoxidgruppen auf der extrahierten Carbonfaser können als qualitativer Indikator verwendet werden, um die Möglichkeit der kovalenten Bindungsbildung zum Harz zu bestimmen. Die ermittelte Größe soll als **Restreaktivität** bezeichnet werden. In Abbildung 95 ist die Analyseketten zur Bestimmung der Restreaktivität nochmals dargestellt, zusammen mit der Gegenüberstellung der AFM- und XPS-Daten der Carbonfasern nach den unterschiedlichen Behandlungs-/Analyseschritten. Zunächst wurde der Einfluss der elektrochemischen Aktivierung der Carbonfaser hinsichtlich der Faser-Schlichte-Wechselwirkung untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass diese Wechselwirkung entscheidend durch die Carbonfaseraktivierung und die Reaktivität der Schlichte beeinflusst wird. Dies kann semi-quantitativ an Hand der resultierenden Schulter im C1s-Spektrum bewertet werden. Die Restreaktivität der extrahierten Carbonfaser wird mit Hilfe der EEW-Titration analysiert. Die Verwendung der Schlichte Epoxid 1, mit nur einer Epoxidgruppe pro Molekül, hat gezeigt, dass keine weiteren Epoxidgruppen auf der extrahierten Carbonfaser vorhanden sind. Die eine Epoxidgruppe des Moleküls ist eine kovalente Bindung mit der Carbonfaseroberfläche eingegangen. Dagegen hat die EEW-Titration der extrahierten Carbonfaser mit Epoxid 2 die Existenz von chemisch zugänglichen Epoxidgruppen bestätigt. Carbonfasern, die mit Epoxid 2 beschlichtet werden, können über die Schlichte eine Bindung zum Harz ausbilden. Im finalen Schritt sollen die analytischen Ergebnisse nun mit den mechanischen Kennwerten korreliert und quantifiziert werden.

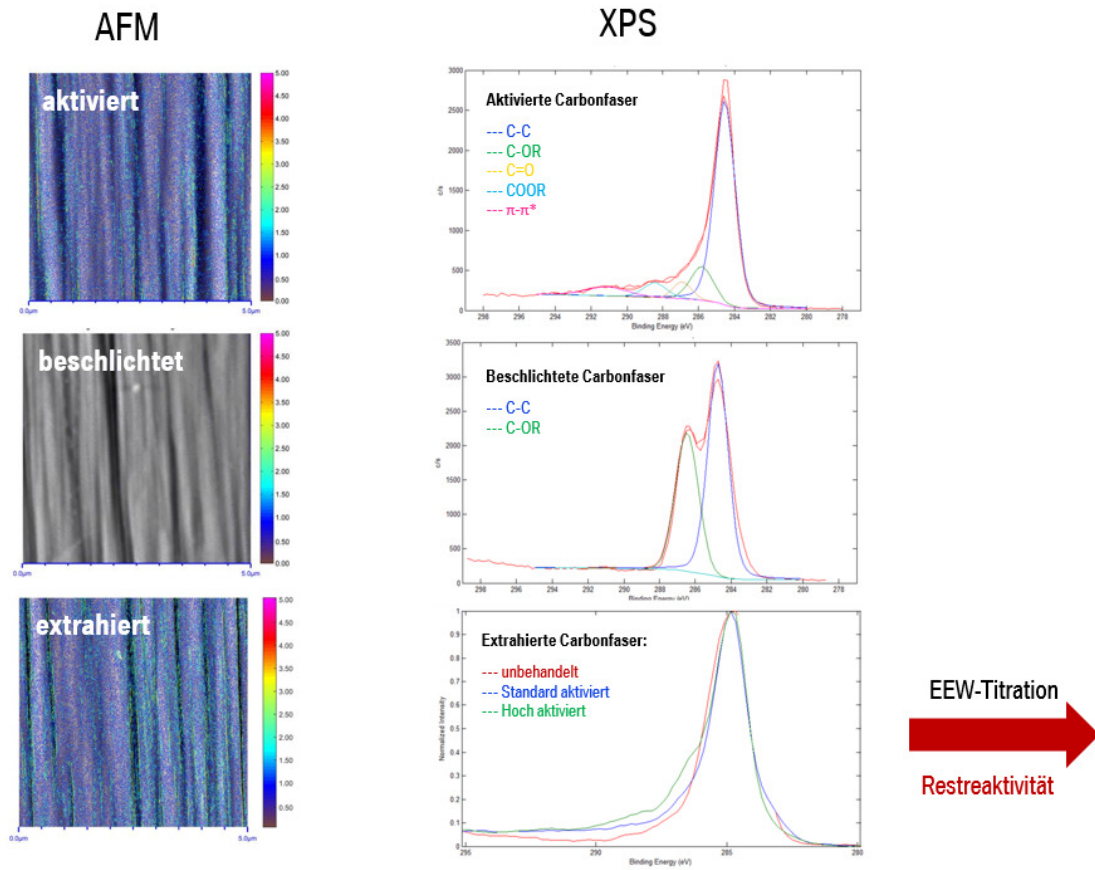


Abbildung 95: Analyseketten zur Bestimmung der Restreaktivität der extrahierten Carbonfaser.

7 Mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs

In diesem Kapitel sollen die Erkenntnisse aus den Untersuchungen auf der Mikroebene mit den Untersuchungen am makroskopischen Verbund korreliert werden. Durch den Kreuzvergleich aus Aktivierung und aus den zwei Schlichtesystemen soll der Einfluss der Aktivierung und der Schlichte auf den Verbundwerkstoff für das vorliegende System quantifiziert werden. Die Interphaseformation während der Imprägnierung wird bei dem betrachteten System zwar nicht vollständig geklärt, aber durch die Korrelation der mechanischen Kennwerte mit den unterschiedlich behandelten Carbonfasersets werden indirekt die unterschiedlichen Modellvorstellungen der Carbonfaser-Schlichte-Matrix-Wechselwirkung, die in Kapitel 2.5 beschrieben wurden, bewertet.

7.1 Einfluss von Aktivierung und Schlichte auf den Querzugwert

Im Nasswickelprozess wurden unidirektionale Laminatplatten von sieben Carbonfasersets hergestellt. Die verwendeten Sets sind in Tabelle 28 gelistet. Abgesehen von den gelisteten Carbonfasermodifikationen wäre eine aktivierte Carbonfaser ohne Schlichte als weiterer Referenzpunkt aufschlussreich gewesen. Da der Wickelprozess einen starken Zug auf den Carbonfaseroving ausübt, konnten die CFK-Platten der unbeschichteten Carbonfasern jedoch nicht die geforderten Qualitätsstandards erfüllen. Die Entscheidung gegen Epoxid 1 bei der unbehandelten Carbonfaser ist damit begründet, dass die Kennwerte anschließend nicht eindeutig hätten zugeordnet werden können. Es wäre anschließend unklar, ob der Kennwert durch die fehlende Aktivierung oder die mangelnde Reaktivität der Schlichte hervorgerufen wird. Durch die Verwendung von Epoxid 2 wird die Schlichte als Ursache ausgeschlossen.

Tabelle 28: Verwendete Carbonfasersets für mechanische Validierung, x = betrachtet, - = nicht durchgeführt.

Schlichte	Unbehandelt	Niedrige Aktivierung	Mittelere Aktivierung	Hohe Aktivierung
Epoxid 1	-	x	x	x
Epoxid 2	x	x	x	x

Durch die Etablierung der Wickeltechnologie mit der Möglichkeit zur Produktion von unidirektionalen CFK-Platten mit einer hohen Reproduzierbarkeit bezüglich der chemisch-physikalischen Kennwerte und der geringen Defektdichte bietet dies die Möglichkeit, mechanische Kennwerte mit einer validen Aussagekraft zu generieren. Die relevanten Qualitätsmerkmale sind in der Tabelle 29 gelistet. (47) (115) (116) Das Augenmerk liegt auf dem Porengehalt, da der Querzug besonders sensitiv auf Fehlstellen wie Poren reagiert. Weitere entscheidende Parameter sind die Plattendicke, der Faservolumengehalt, die Restreaktivität, die Schnittkanten sowie der Faserwinkel. (47) (115) (116) Nach Bestehen der Prüfungen werden die CFK-Platten weiter zum Wasserstrahlschneiden gegeben.

Tabelle 29: Qualitätskriterien für CFK-Prüfplatten. (115)

Qualitätskriterium	Prüfmethode	Zielwert
Faservolumengehalt	TGA	$50 \pm 3 \%$
Porengehalt	Ultraschall, Computertomographie, Mikroskopie	$< 1 \%$
Bauteildicke	Maß	$1,6 \pm 0,05 \text{ mm}$
Faserwinkel	Mikroskopie	$0^\circ \pm 2^\circ$
Restreaktivität	DSC	$< 2 \%$

Die für die unterschiedlichen Carbonfasersets ermittelten Spannungen bei F_{\max} im Querkzugtest sind in Abbildung 96 gegenübergestellt. F_{\max} ist referenziert auf den Querkzugwert des Reinharzsystem und demnach in % angegeben. Es fallen vor allem zwei Aspekte auf. Erstens liegen die Werte für Epoxid 2 über denen von Epoxid 1, und zweitens steigt die Zugspannung mit zunehmendem Aktivierungsgrad. Durch die Hinzunahme der unbehandelten Carbonfaser ist dieser Effekt deutlicher für Epoxid 2 zu beobachten. Die unbehandelte Carbonfaser weist die niedrigsten Zugspannungswerte auf, dieser steigt mit zunehmender Aktivierung an. Allerdings zeigt sich für beide Schichtesystemen ein leichter Abfall des Mittelwerts der Zugspannung zwischen der mittleren und der hoch aktivierten Carbonfaser, dieser Abfall liegt allerdings im Rahmen des Fehlers.

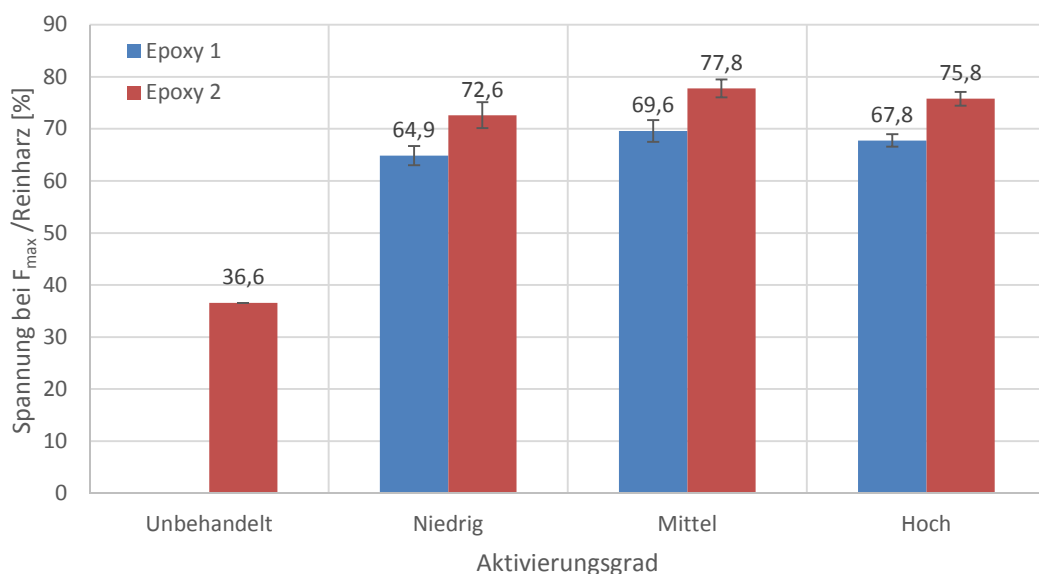


Abbildung 96: Zugspannung bei F_{\max} im Querkzugtest referenziert auf die Querkzugspannung des Reinharzs in Abhängigkeit vom Aktivierungsgrades und der Schlichte für die Carbonfasersets.

Der Steigerung des Querkzugwerts durch die Verwendung der höher funktionalisierten Schlichte Epoxid 2 gegenüber Epoxid 1 liegt bei etwa 10 %, d.h. bei jeder der betrachteten Aktivierungen kann durch die höhere Funktionalisierung der Schlichte der Querkzugwert um etwa 10 % gehoben werden. Für die Bewertung des Einflusses der Aktivierung gibt es für die Referenzierung zwei

Betrachtungsmöglichkeiten: die unbehandelte Carbonfaser oder die niedrig aktivierte Carbonfaser. Die unbehandelte Carbonfaser zeigt einen auf die Hälfte reduzierten Querzugwert gegenüber der aktivierten Carbonfasern. Geht man bei diesem Set davon aus, dass es sich um eine rein mechanische Verklammerung handelt, die zum Tragen kommt, wäre dies das erste mögliche Referenzniveau. Setzt man die Prämisse, dass es sich bei dem betrachteten Prozess um eine Carbonfaserbehandlung nach industriellem Vorbild handelt, sollten die Carbonfasern mit der niedrigsten Aktivierungsstufe als Referenzpunkt verwendet werden. Die hier erreichten 6,5 at % Sauerstoff auf der Carbonfaseroberfläche wurden selbst in der elektrochemischen Zelle bei einer applizierten Spannung von 1,0 V nach 0,3 s erzielt. Daher kann davon ausgegangen werden, dass eine Carbonfaser, die eine elektrochemische Aktivierung durchlaufen hat, mindestens dieses Sauerstofflevel erzielt. Geht man von dieser Basis aus, kann durch eine Erhöhung der funktionellen Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche der Querzugwert um 7 % gesteigert werden. Insgesamt kann durch die höhere Funktionalisierung der Schlichte und eine optimierte Aktivierung der Carbonfaseroberfläche ein Anstieg des Querzugwerts von 19,8 % erzielt werden. Geht man von der unbehandelten Carbonfaser aus, liegt die Steigerung sogar bei 112 %. Die mechanischen Eigenschaften werden hierbei nicht durch einen Aspekt beeinflusst, sondern es ist die Kombination beider Faktoren zu einem Optimum entscheidend.

Betrachtet man erneut den Verlauf der Querzugwerte in Abhängigkeit des Aktivierungsgrades für die einzelnen Schlichtesysteme, ist für die Carbonfasersets mit den hoch aktivierten Carbonfasern eine leichte Degradation des Querzugwerts zu beobachten. Dieser Aspekt kann unterschiedliche Ursachen haben. Es könnte sich um eine mechanische Schädigung der Carbonfaser handeln. Durch zu aggressive Oberflächenbehandlung der Carbonfaser kann es zu einer Degradation der mechanischen Eigenschaften der Carbonfaser kommen. Dagegen spricht, dass die Aktivierungszeiten im Elektrolytbad gering sind (unterhalb des Minutenbereichs) und in der Literatur dieser Effekt ansonsten bei elektrochemischen Aktivierungen im Minuten- und Stundenbereich auftritt. (38) (134) Mittels AFM-Analyse konnten keine signifikanten Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit beobachtet werden. Unklar ist, ob diese Methode die Fragestellung ausreichend beantworten kann. Dieser Aspekt soll durch den Längszug der Proben weiter untersucht werden. Eine andere These geht davon aus, dass es durch eine verhältnismäßig hohe Oberflächenaktivierung der Carbonfaser vermehrt zum Ringschluss der benachbarten funktionellen Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche kommt (siehe Reaktionsgleichung Abbildung 10, Seite 13). Ein Teil der funktionellen Gruppen steht damit nicht für eine Reaktion mit der Schlichte beziehungsweise dem Harz zur Verfügung. Eine Unterscheidung von zyklisierten Gruppen und nicht-zyklisierten Gruppen ist mittels XPS nicht möglich und es bedarf zur Betrachtung dieses Aspektes weiterführender Analyseverfahren wie dem chemischen Markern der unterschiedlichen funktionellen Gruppen. Gegenläufig zu den bisherigen Interpretationen wäre der dritte Ansatz, nachdem die höhere Anzahl an Carboxylgruppen zu einer schwächeren Bindung an der Grenzfläche führt. Carboxylgruppen besitzen zwar eine höhere Neigung zur Reaktion mit den

Epoxiden, bilden aber durch die Carbonylgruppe des Esters die schwächere C-O-Bindung aus, im Vergleich zu der etwas stärkeren C-O-Bindung der Ethergruppe, die bei der Reaktion zwischen den Hydroxylgruppen und dem Epoxid entsteht. Die Ursache für die Beobachtung kann an dieser Stelle nicht geklärt werden.

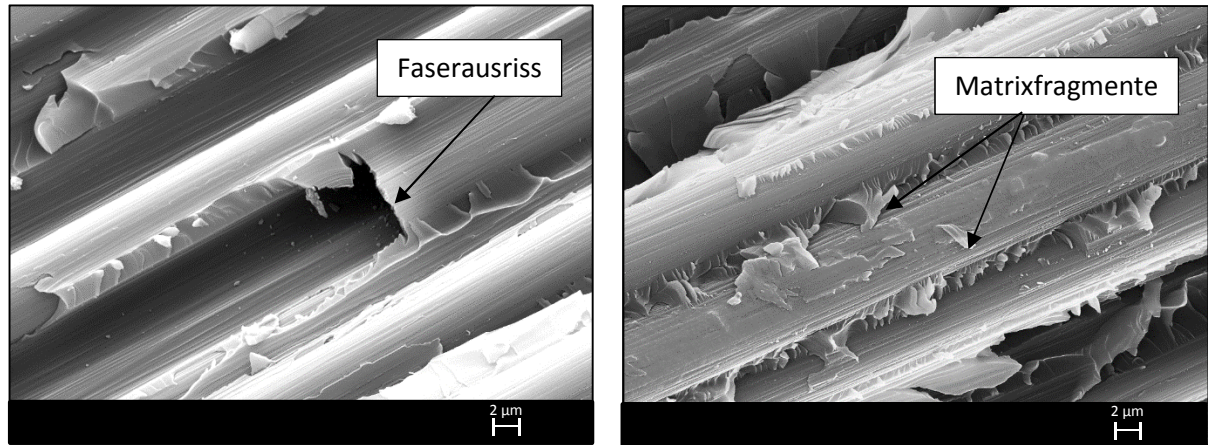


Abbildung 97: REM-Bilder zur Bewertung des Bruchbildes nach dem Querkzugtest für Epoxid 1 (links) und Epoxid 2 (rechts) mit mittlerem Aktivierungsgrad. (122)

Die Proben werden, nach der mechanischen Prüfung im Querkzug, auch mikroskopisch hinsichtlich ihres Bruchverhaltens im Rasterelektronenmikroskop (REM) analysiert. Exemplarisch sind zwei Bilder für die zwei Schlichtesysteme mit mittlerem Aktivierungsgrad herausgegriffen. In Abbildung 97 links ist die Bruchfläche der Probe mit Epoxid 1 gezeigt. Die Bilder bestärken die Vermutung, dass es bei Epoxid 1 zu keiner kovalenten Bindung zwischen Carbonfaser und Matrix kommt. Die Grenzfläche versagt unter Belastung als erstes, es kommt zum glatten Faserausriss aus der Matrix. In Abbildung 97 rechts ist das Bruchbild der mit Epoxid 2 beschichteten Carbonfaser dargestellt. Es ist eine heterogene Struktur mit vielen kleinen Matrixfragmenten auf der Carbonfaseroberfläche zu erkennen. Bei Epoxid 2 ist die Bindung zwischen Carbonfaser und Matrix so stark, dass es zum Matrixbruch kommt.

Die Tatsache, dass bei derselben Aktivierung durch die unterschiedlichen Schlichtesysteme bei Epoxid 2 ein Matrixausriss zu beobachten ist anstatt eines Faserausrisses, beweist, dass die Schlichte als Bindeglied zwischen Carbonfaser und Matrix fungiert und dass die kovalente Bindung entscheidend für die mechanischen Kennwerte ist. Die Fragestellung, ob es zu einer direkten Wechselwirkung zwischen Carbonfaser und Harz kommt, kann an Hand derselben Erkenntnisse weiterführend erläutert werden. Für Epoxid 1 ist nur die kovalente Bindungsbildung zwischen Carbonfaser und Harz möglich. Diese mag zwar zu einem gewissen Bruchteil stattfinden, allerdings ist dieser Anteil zu gering um eine relevante Rolle auf den makroskopischen Verbund zu spielen (glatter Faserausriss). Es wird somit die Annahme bestätigt, dass während des Harzprägnierungsprozesses zumindest eine kovalent gebundene Schlichteschicht verbleibt und somit eine effektive Bindungsbildung zwischen Harz und Carbonfaser verhindert.

Als Möglichkeit zur Aufschlüsselung der Effektivität der direkten Carbonfaser-Harzbindung könnte eine Schlichte auf der Carbonfaser appliziert werden, die keine reaktiven Gruppen gegenüber dem Harz

oder der Carbonfaser besitzt sich aber dennoch gut im Harzsystem lösen lässt. Somit könnte die Fragestellung geklärt werden, ob es durch die Imprägnierung zu einem Lösen des adhäsiv gebundenen Anteils der Schlichte oder einer Diffusion des Härters in die Schlichteschicht kommt. An Hand der hier durchgeführten Experimente kann dieser Aspekt nicht geklärt werden.

7.2 Einfluss der Aktivierung auf die Eigenschaften der Carbonfaser im Längszug

Die chemische Optimierung der Grenzfläche durch die Modifikation der elektrochemischen Aktivierung und der Schlichte zeigt einen signifikanten Hub im Querzugwert des Carbonfaserverbundwerkstoffs. Bei zu hoher Aktivierung der Carbonfaser ist eine leichte Degradation der Werte zu beobachten. Zur Überprüfung, ob andere mechanische Eigenschaften beeinflusst werden, werden die Proben neben dem Querzugtest auch im Strang im Längszug überprüft. Die Stränge werden separat präpariert. Hierfür wird ein Carbonfaserroving in einem Harzbad getränkt und durch eine Öse mit definiertem Durchmesser gezogen. Dadurch erhält der Strang die gewünschte Form und den vorgegebenen Faservolumengehalt. Diese Prüfung bewertet, ob die Carbonfasern durch unterschiedlich starke Aktivierungen einen Festigkeitsverlust erfahren. Dies ist zum einen relevant für die Gesamtsystembetrachtung, wie die spätere Bauteilauslegung, und kann zum anderen als Indikator für unerwünschte Filamentbrüche im Carbonfaserroving verwendet werden, was entscheidend für die textile Verarbeitung ist. In Abbildung 98 sind die Zugspannung (links) und die Zugdehnung (rechts) der Strangproben für unterschiedlich stark aktivierte Carbonfasern (niedrig und hoch) in einem Diagramm dargestellt. Alle Werte wurden auf das Carbonfaserset EP1 mit niedriger Aktivierung normiert. Dass die Werte im Rahmen des Fehlers jeweils keine signifikanten Unterschiede zeigen, ist entscheidend.

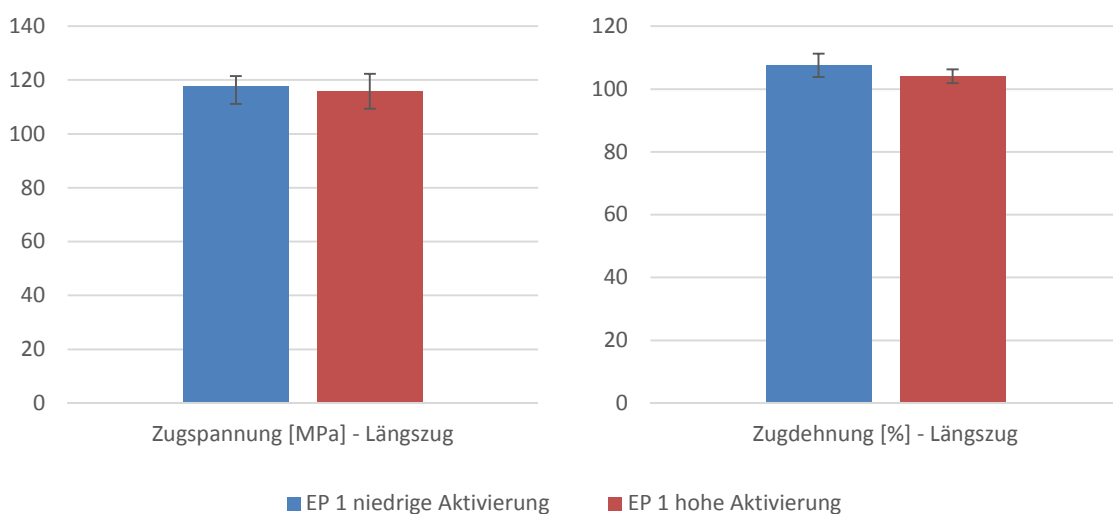


Abbildung 98: Zugspannung (links) und Zugdehnung (rechts) der Carbonfasersets der niedrig und hoch aktivierten Carbonfasern mit EP 1 in der Strangprüfung, normiert auf den Zugspannungswert der Längzugprobe mit EP 1 mit niedriger Aktivierung.

Die Überprüfung der mechanischen Kennwerte der unterschiedlich behandelten Carbonfasern im Längszug ergab, dass es durch die höhere Aktivierung der Carbonfaser zu keinem Festigkeitsverlust der Carbonfaser kommt. Die leicht reduzierten Querkzugkennwerte der hoch aktivierten Carbonfasersets (siehe Abbildung 96, Seite 114) werden daher nicht durch einen merklichen Festigkeitsverlust der Carbonfaser hervorgerufen, es sei denn der Längszugtest ist nicht sensitiv genug gegenüber der durch die Aktivierung hervorgerufen Schwächung der Carbonfaser. Eine ausführlichere Diskussion dieser Beobachtung folgt im Kapitel 8.4.

7.3 Schlichtediffusion während der Harzimprägnierung

In diesem Kapitel soll ein weiterer Aspekt hinsichtlich seiner Relevanz auf den Verbundwerkstoff überprüft werden. Die physikalischen Grenzen der Durchmischung von Schlichte und Harz während des Imprägnierprozesses (Serienrelevanz). Dieser Aspekt soll über den Einfluss der Schlichtemenge auf die mechanische Performance des Verbundwerkstoffs etwas genauer beleuchtet werden.

Bei der Imprägnierung der CFK-Bauteile mit Harz, im Serienprozess, sind die kurzen Zykluszeiten eine fixe Größe. Da ein Großteil der Optimierung der Anbindung der Carbonfaser an das Harzsystem auf die kovalente Bindungsbildung zurückgeführt werden kann. Unabhängig davon, ob es sich nun um ein Lösen der Schlichte im Harz oder eine Durchdringung des Härters in die Schlichteschicht handelt, muss die kovalente Bindung innerhalb der zeitlichen Vorgaben realisierbar sein. Es soll daher experimentell überprüft werden, ob eine dickere Schlichteschicht zu einer Degradation der mechanischen Kennwerte führt oder nicht. Somit kann zum einen der Einfluss der Schlichtemenge auf den Verbund bewertet werden und zum anderen kann beurteilt werden, ob bereits bei einer Verdoppelung der Schlichtemenge die Diffusion der zwei Komponenten reduziert wird. Das Carbonfaserset mit der mittleren Aktivierungsstufe wird anstatt mit 1 Gew.-% Schlichte mit 2 Gew.-% Epoxid 2 beschichtet. Wie aus Abbildung 99 zu erkennen ist, sinkt bei der Verwendung von 2 Gew.-% Schlichte der Querkzugwert. Anstatt 77,8 % wird eine Querkzugspannung von 71,7 % gemessen. Dieser Wert entspricht dem Wert der Carbonfasersets bei niedriger Aktivierung und 1 Gew.-% Epoxid 2 (72,6 %), er liegt aber über dem Wert der mittleren aktivierten Carbonfaser mit Epoxid 1 (69,9 %).

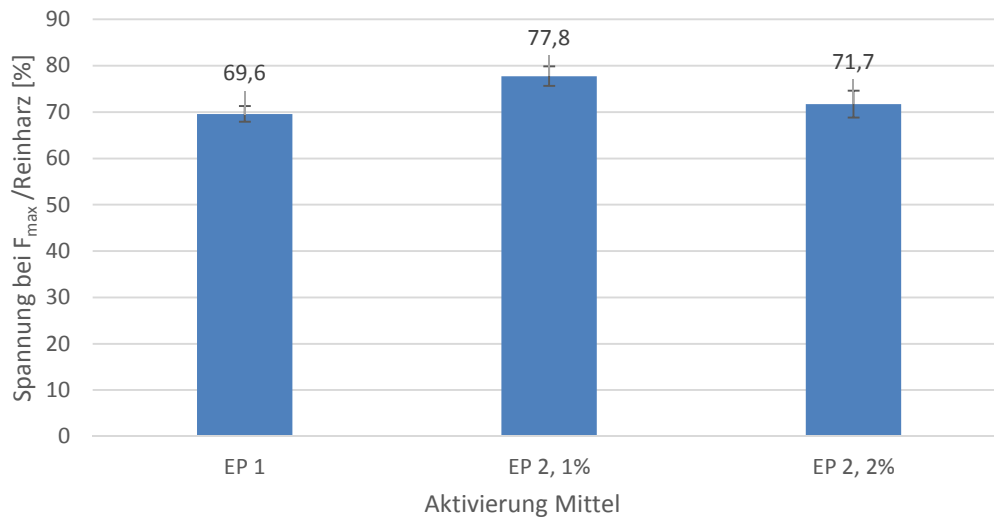


Abbildung 99: Zugspannung bei F_{max} im Querzugtest referenziert auf die Querzugspannung des Reinharzs in Abhängigkeit der Schlichteart und Schlichtemenge für die Carbonfasersets.

Es ist daher anzunehmen, dass es im reduzierten Maß zu einer kovalenten Bindungsausbildung zwischen Carbonfaser und Harz mit der Schlichte als Bindeglied kommt, da der Wert nicht auf das Niveau von EP 1 abfällt, allerdings gegenüber den 1 Gew.-% Schlichte gesunken ist. Die Diffusion der zwei Komponenten Harz und Schlichte im Rahmen des jeweiligen Prozessfensters ist daher ebenso entscheidend wie die chemische Optimierung der Systeme. Die Schlichtemenge ist daher eine nicht zu vernachlässigende Eingangsgröße bei der Betrachtung der mechanischen Performance des Verbundwerkstoffes.

8 Aktivierung mittels saurem Elektrolyten

Im letzten Abschnitt dieser Arbeit soll ein kleiner Ausblick bezüglich des Potenzials der Verwendung eines sauren anstatt eines basischen Elektrolyten bei der elektrochemischen Aktivierung der Carbonfaser gegeben werden.

In diesem Abschnitt soll der Einfluss des pH-Wertes des Elektrolyten auf die Aktivierung der Carbonfaser analysiert werden, da aufgrund der späteren Koppelung der Carbonfaser mit der Epoxidschichte die Carboxylgruppen als besonders effektiv gelten. Bei der Betrachtung der mechanischen Eigenschaften konnte in Abhängigkeit von der Anzahl an Carboxylgruppen auf der Carbonfaseroberfläche in der Literatur bisher nur bei der elektrochemischen Aktivierung mit Salpetersäure ein direktes Potenzial aufgezeigt werden. (24) Da die Erkenntnisse auf eine Serienproduktion, ohne große konstruktive Maßnahmen, transferierbar sein sollen, wird im Rahmen dieser Arbeit die Schwefelsäure als Potentialkandidat betrachtet, da bei einer Aktivierung mit Salpetersäure Nitrosegase entstehen und bei der Salzsäure die Gefahr besteht, dass es zu einer Chlorierung der Anlagen kommen könnte. Zunächst werden Vorversuche in der Aktivierungszelle durchgeführt, als Anhaltspunkt für den Effekt der Aktivierung mit der Schwefelsäure und um mögliche Ausschlusskriterien bei einer sauren Aktivierung vorab eruieren zu können.

8.1 Einfluss der sauren Aktivierung auf die Carbonfaseroberfläche

Um vergleichbare Ergebnisse zu generieren, wurde die Aktivierung in verdünnter Schwefelsäure bei 30 mS/cm und 20 V Systemspannung durchgeführt. Die Resultate der Aktivierung in der Aktivierungszelle mit Ammoniumhydrogencarbonat im Vergleich zur Schwefelsäure sind aus Abbildung 100 und Abbildung 101 zu entnehmen. Der Sauerstoffabsolutgehalt konnte signifikant gesteigert werden, von maximal 18 at% mit Ammoniumhydrogencarbonat auf maximal 32 at% mit Schwefelsäure. Zudem ist erkennbar, dass die Bildung der Carboxylgruppen gegenüber der Carbonylgruppen deutlich bevorzugt ist und dass diese schneller gebildet werden als in der Ammoniumhydrogencarbonatlösung. Nach 5 Sekunden ist bei der Aktivierung im sauren Medium bereits der dritte Aktivierungsbereich erreicht, dieser zeichnete sich durch folgendes Verhältnis der funktionellen Gruppen aus $[C-OR] > [C=O] < [COOR]$. Hingegen zeichnen sich im basischen Medium erst bei 60 Sekunden deutliche Tendenzen für das Erreichen des dritten Aktivierungsbereiches ab. Einschränkend ist zu betrachten, dass selbst nach dem Waschprozesses noch ein Schwefelanteil von 2-5 at% mittels XPS detektiert wird. Das bedeutet, dass nicht der gesamte Sauerstoff den sauerstoffhaltigen Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche zugeordnet werden kann, sondern dass ein Teil des Sauerstoffs von Sulfonatverbindungen stammt, entsprechend der Reaktionsgleichung (9) auf Seite 15.

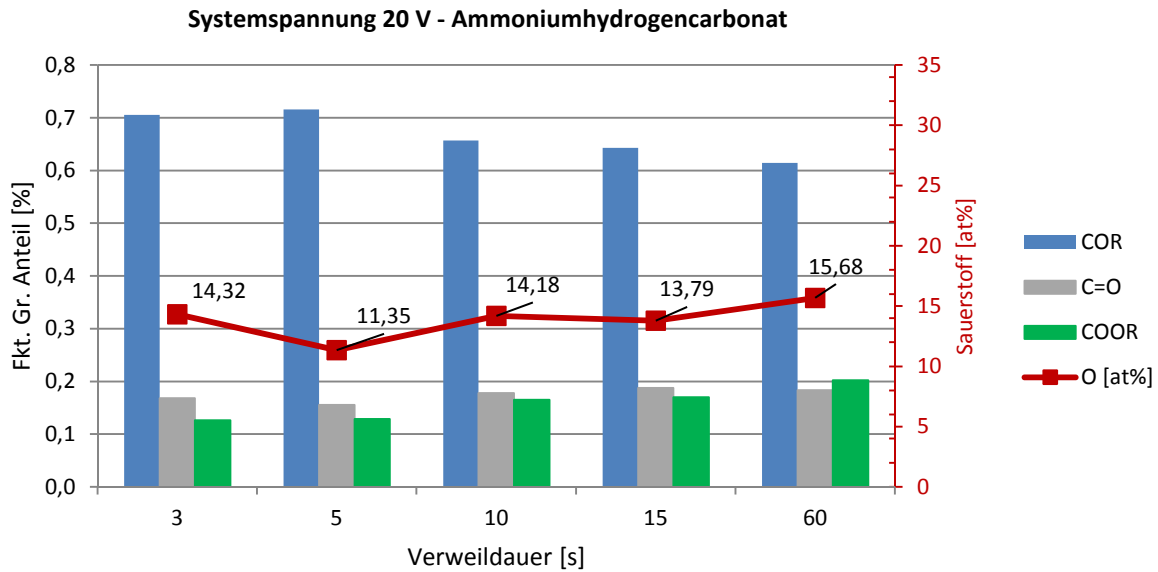


Abbildung 100: Darstellung der Verhältnisse der funktionellen Gruppen, der Zeitreihe mit Ammoniumhydrogencarbonat bei 20 V Systemspannung, $LF=30 \text{ mS/cm}$, $KA=1 \text{ cm}$ und $KL=125 \text{ cm}$.

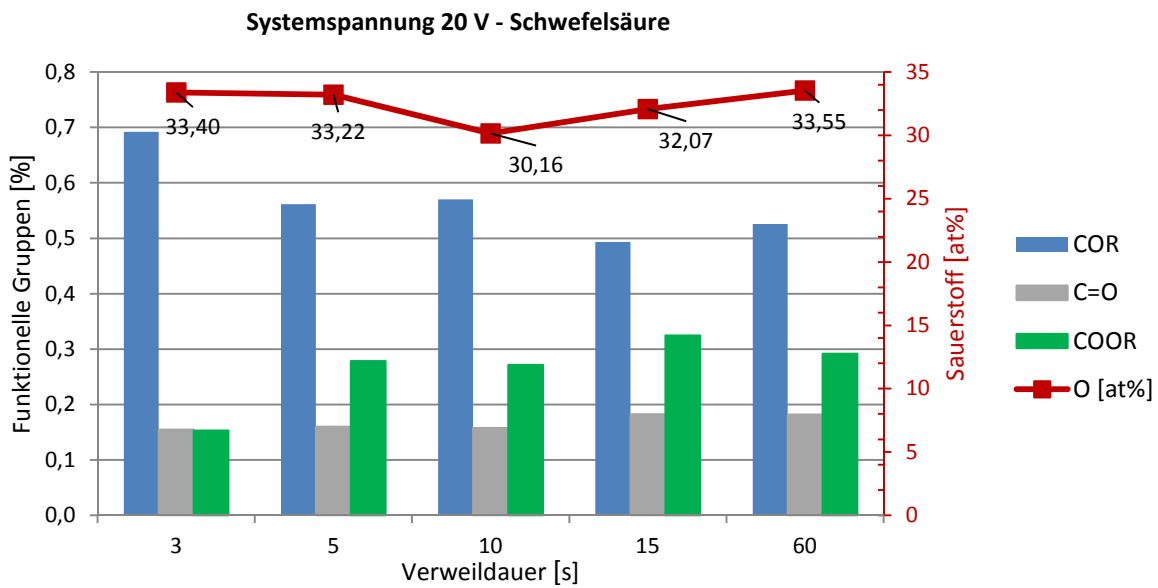


Abbildung 101: Darstellung der Verhältnisse der funktionellen Gruppen, der Zeitreihe mit Schwefelsäure bei 20 V Systemspannung, $LF=30 \text{ mS/cm}$, $KA=1 \text{ cm}$ und $KL=125 \text{ cm}$.

Die Ergebnisse der elektrochemischen Aktivierung in Schwefelsäure sehen vielversprechend aus, auch wenn anzunehmen ist, dass die Aktivierung an der Faserbehandlungsanlage wieder gehemmter verläuft als in der Aktivierungszelle.

8.2 Saure Aktivierung der Carbonfaser im kontinuierlichen Aktivierungsprozess

Nachdem die Aktivierung im sauren Medium ein deutliches Potential hinsichtlich der Bildung von Carboxylgruppen auf der Carbonfaseroberfläche ausgewiesen hat, wird es sehr aufschlussreich sein, inwieweit sich der positive Effekt beim Übertrag auf den kontinuierlichen Aktivierungsprozess auswirkt.

Bei der Gegenüberstellung der Geschwindigkeitsreihen der Aktivierungsreihen im sauren (grün) und basischen (orange) Medium (20 V und 30 mS/cm) in Abbildung 102 ist ein deutlich höhere Sauerstoffgehalt bei der sauren Aktivierung zu erkennen. Die Sauerstoffwerte für die saure Aktivierung liegen im betrachteten Zeitraum konstant mit 6 at% Sauerstoff über denen der basischen Aktivierung. Der Sauerstoffabsolutgehalt liegt bereits nach 5 Sekunden bei 13 at%, während im basischen nur 7 at% Sauerstoff detektiert werden. Bei längeren Verweildauern im Elektrolytbad (zwischen 20 bis 37 Sekunden) liegt der Sauerstoffabsolutgehalt im sauren Medium bei 20 at% und im basischen Medium bei 14 at% Sauerstoff. Beim Vergleich der Aktivierungsreihen im sauren und im basischen Medium (blau, 30 V und 4 mS/cm) hinsichtlich des Sauerstoffabsolutgehalts liegen die Werte der zwei Aktivierungsreihen auf einem vergleichbaren Niveau. Im Anfangs- und im Sättigungsbereich weicht der Sauerstoffabsolutgehalt für die saure Aktivierung zu höheren Werten hin ab. Im basischen Medium liegt zu Beginn der Sauerstoffabsolutgehalt bei 6 at% und im sauren Medium bei 13 bis 14 at%. Im Zeitraum zwischen 4 und 20 Sekunden erzeugen beide Aktivierungsreihen einen Sauerstoffgehalt von 15 bis 17 at% auf der Carbonfaseroberfläche. Der Sauerstoffabsolutgehalt steigt dann im Sauren ab etwa 20 Sekunden auf 20 at% an und weiter bis auf 22 at% bei 37 Sekunden, während der Sauerstoffgehalt der basischen Aktivierungsreihe bei 17 bis 18 at% stagniert. Der detektierte Schwefelanteil liegt für die Aktivierungsreihe bei ungefähr 0,5 at%. Korrigiert man den Sauerstoffabsolutgehalt um den möglichen Sulfonsäureanteil, liegt der Sauerstoffgehalt, generiert durch die sauerstoffhaltigen Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche, immer noch deutlich über dem seines basischen Pendants.

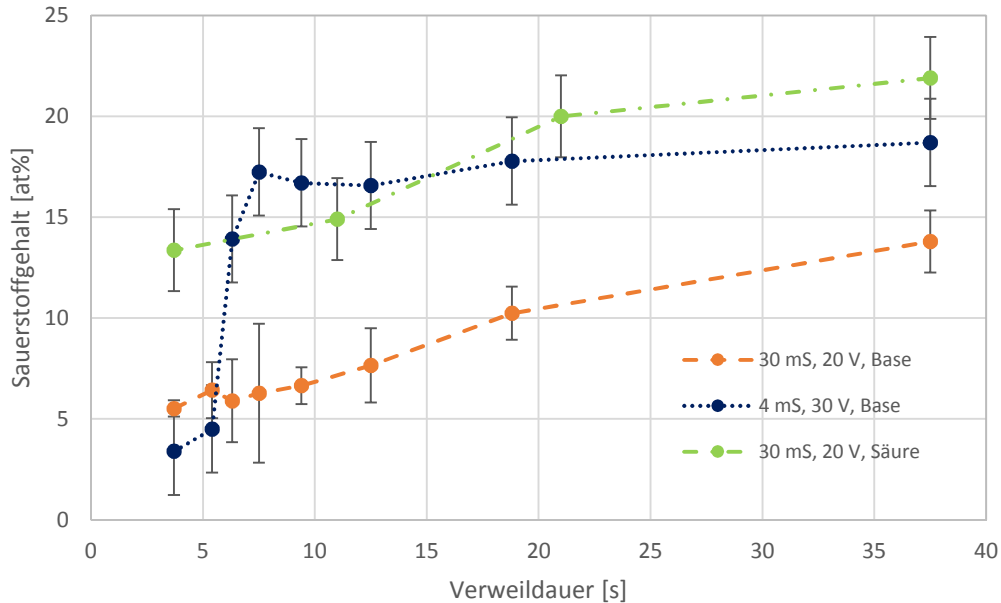


Abbildung 102: Sauerstoffabsolutgehalt in Abhängigkeit der Art des Elektrolyten für die Geschwindigkeitsreihen bei Systemspannungen von 20 und 30 V und Leitfähigkeiten von 4 und 30 mS/cm, KA=1 cm und KL=125 cm.

Es konnte gezeigt werden, dass auch im kontinuierlichen Aktivierungsprozess die Verwendung eines sauren Elektrolyten, bezogen auf den Sauerstoffabsolutgehalt, vorteilhaft ist. Globaler betrachtet, kann daraus geschlossen werden, dass eine weitere Einflussgröße für die elektrochemische Aktivierung identifiziert wurde. Neben der Verweildauer und der Effektivspannung ist die Wahl des Elektrolyten maßgeblich entscheidend für die Oberflächenbelegung.

8.3 Chemische Oberflächenzusammensetzung der saueraktivierten Carbonfasern

Zum Vergleich wurden die Carbonfasern analog zu den Carbonfasersets im basischen jetzt im sauren Medium aktiviert. Die resultierende Oberflächenzusammensetzung und die Fitergebnisse sind zum Vergleich in den Tabelle 30 und Tabelle 31 gegenübergestellt. Für die drei Aktivierungsstufen ist eine Erhöhung des Sauerstoffabsolutgehalts um 3 bis 5 at% Sauerstoff für die saure Aktivierung zu beobachten. Zwischen der niedrig und hoch aktivierten Carbonfaser im Sauren liegen allerdings nur 3 at% Sauerstoff (von 13 auf 16 at%), während im basischen Medium ein Anstieg von 6 at% Sauerstoff erzielt wird. Die Fitergebnisse des Kohlenstoffsignals zeigen den erhöhten Carboxylanteil für die im Sauren aktivierten Carbonfasern. Anstatt bei 4,8 %, für die höchste basische Aktivierung, liegt diese im sauren Medium für die niedrigen Aktivierungsparameter bereits bei 4,9 %. Dieser Wert steigt dann von 4,9 % auf 7,1 % an für die hoch aktivierte Carbonfaser. Interessanterweise liegen die Werte der schwächer aktivierten Carbonfaser im sauren Medium im Bereich der Werte der hoch aktivierten Carbonfaser im basischen Medium.

Tabelle 30: Elementare Oberflächenzusammensetzung aus den XPS-Daten der Carbonfasern mit den unterschiedlichen Aktivierungsgraden im basischen und sauren Medium bei 10 m/min, KL=125cm und KA=1 cm, sowie der unbehandelten Carbonfaser als Referenz.

	Aktivierungsgrad	C [at%]	O [at%]	N [at%]	S [at%]
	Unbehandelt	96,9 ± 0,8	1,8 ± 0,7	1,3 ± 0,4	
Basisch	Niedrig	91,9 ± 1,6	6,5 ± 1,4	1,6 ± 0,4	
	Mittel	88,9 ± 1,4	9,8 ± 1,3	2,2 ± 0,4	
	Hoch	85,7 ± 1,7	12,2 ± 1,6	2,1 ± 0,6	
Sauer	Niedrig	84,3 ± 1,7	12,5 ± 1,5	2,5 ± 0,8	0,7 ± 0,3
	Mittel	83,1 ± 2,3	13,6 ± 1,8	2,9 ± 0,6	0,4 ± 0,2
	Hoch	81,1 ± 2,2	16,1 ± 2,4	2,3 ± 0,7	0,5 ± 0,2

Tabelle 31: Flächenanteil aus den C1s-Spektren der XPS-Fitdaten der Carbonfasern mit den unterschiedlichen Aktivierungsgraden im Sauren Medium bei 10 m/min, KL=125cm und KA=1 cm für die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen und den Satellitenpeak und der unbehandelten Carbonfaser (Referenz).

	Aktivierungsgrad	COR [%]	C=O [%]	COOR [%]	C _{sat.} [%]
	Unbehandelt	16,2 ± 0,9	3,9 ± 0,2	3,6 ± 0,2	5,8 ± 0,6
Basisch	Niedrig	17,3 ± 1,3	4,3 ± 0,9	3,1 ± 0,6	4,8 ± 1,1
	Mittel	16,6 ± 1,4	3,6 ± 0,8	3,5 ± 0,7	2,5 ± 1,4
	Hoch	16,2 ± 3,3	5,2 ± 1,1	4,8 ± 0,9	1,9 ± 1,1
Sauer	Niedrig	17,7 ± 1,3	4,9 ± 0,8	4,9 ± 1,3	2,4 ± 2,3
	Mittel	15,7 ± 1,1	4,7 ± 0,6	5,5 ± 0,8	1,5 ± 0,5
	Hoch	19,7 ± 2,3	6,1 ± 0,2	7,1 ± 0,6	1,3 ± 0,5

8.4 Einfluss der sauren Aktivierung auf den Querzugwert

Unter Betracht der Tatsache, dass für die hoch aktivierte Carbonfaser (basisch) eine leichte Degradation des Querzugwertes beobachtet wird, werden die sauer aktivierten Carbonfasern, da sie ein höheres Aktivierungslevel zeigen, ebenfalls mechanisch überprüft (1 Gew.-% Epoxid 2). Der ähnliche Sauerstoffgehalt für die hoch aktivierte basische und die niedrig aktivierte saure Carbonfaser deutet darauf hin, dass die mechanischen Kennwerte auf einem vergleichbaren Niveau liegen werden. Gleich zu Beginn der Plattenherstellung ergibt sich ein Problem für die hoch säureaktivierte Carbonfaser. Aufgrund der erhöhten Flusenbildung im Vergleich zu den anderen Carbonfasersets konnten nur die niedrig und mittel säureaktivierten Carbonfasern zu einer Prüfplatte weiter verarbeitet werden.

Die Querzugwerte der niedrig und mittel säureaktivierten Carbonfasern sind in Abbildung 103 abgebildet, gemeinsam mit den Werten der basisch aktivierten Carbonfasern. Es zeichnet sich ein äußerst aufschlussreicher Verlauf ab. Die Querzugwerte für die niedrig und mittel säureaktivierten Carbonfasersets (74,9 und 74,1 %) sind auf der Höhe der basisch hoch aktivierten Carbonfaser (75,8 %). Da diese drei Carbonfasersets auch einen vergleichbaren Sauerstoffabsolutgehalt von $12,5 \pm 1,5$ at% auf der Carbonfaseroberfläche zeigen, war dies das erwartete Ergebnis. Zudem legt dieses Ergebnis die Vermutung nahe, dass für die Aktivierung mit Schwefelsäure bereits bei „milderen“ Aktivierungsbedingungen der höchste Querzugwert für das hier betrachtete System erreicht werden würde.

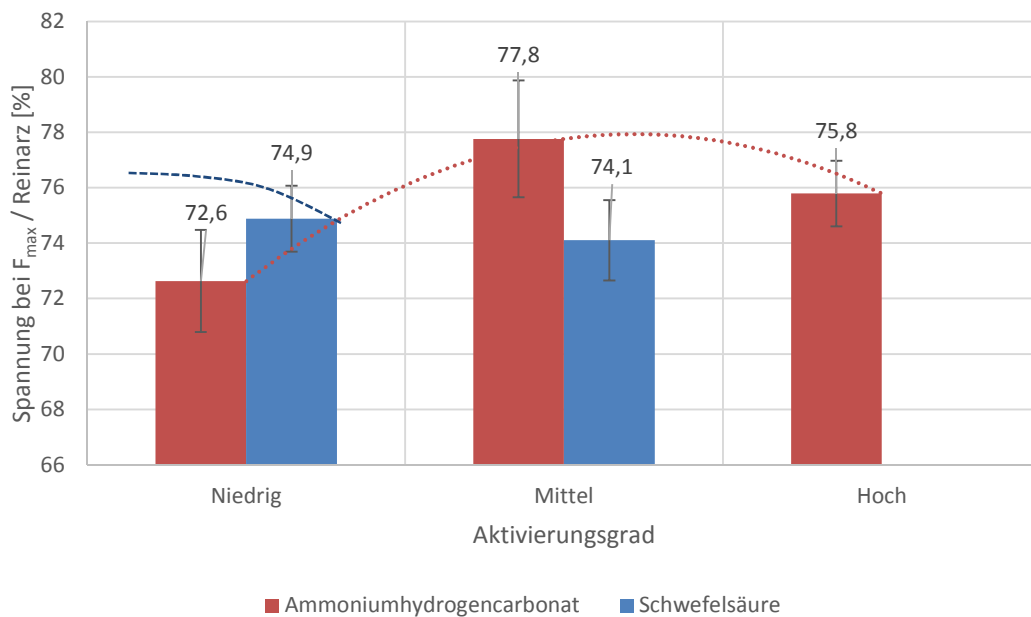


Abbildung 103: Zugspannung bei F_{max} im Querzugtest referenziert auf die Querzugspannung des Reinharzes in Abhängigkeit des Aktivierungsgrades und des Elektrolyten für die Carbonfasersets.

Für den Transfer kann abgeleitet werden, dass die Aktivierung mit einem sauren Medium kürzere Aktivierungszeiten oder geringere Systemspannungen benötigt, um ein Maximum im Querzugwert zu erreichen. Weitere Vorteile der Säure sind zwei wirtschaftliche Aspekte die es als Ersatzprodukt interessant machen. Die benötigten Mengen an Säure liegen bei etwa einem 100stel des Ammoniumhydrogencarbonats und der Preis bei nur zwei Drittel. Nachteilig erweist sich das korrodierende Verhalten der Säure an der Anlage und die Verschleppung der Säure in die Waschkaskade.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die Arbeit im Ganzen hat somit zu einem besseren Verständnis der Vorgänge bei der elektrochemischen Aktivierung der Carbonfaser geführt und den Einfluss des Sauerstoffabsolutgehalts sowie der Schlichte auf den Querkzugwert des Verbundwerkstoffs für das hier betrachtete System quantitativ bestimmt.

Hierbei klärte die detaillierte Analyse der Vorgänge an der Carbonfaseroberfläche während der elektrochemischen Aktivierung mit Ammoniumhydrogencarbonat folgende Aspekte: In den elektrochemischen Untersuchungen, bei denen nur kleine Spannungen an den Filamenten angelegt werden, wird ein instantaner Anstieg von den ursprünglichen 1,8 at% Sauerstoff auf der unbehandelten Carbonfaser auf etwa 7 bis 8 at% Sauerstoff beobachtet. Es ist ein stabiles Niveau, da auch nach fünf Minuten kein weiterer Anstieg des Sauerstoffabsolutgehalts zu beobachten ist. Es handelt sich um die Belegung und Oxidation der einfach zugänglichen Defektstellen der Carbonfaser. Um diesen Zustand hinsichtlich der Aktivierung der Carbonfaseroberfläche zu überschreiten, bedarf es höherer Effektivspannungen. Anhand der Vorversuche im statischen Prozess werden die ersten Einflussparameter ermittelt, die als Grundlage für den kontinuierlichen Aktivierungsprozess an der Faserbehandlungsanlage dienen. Es zeigt sich, dass das Aktivierungslevel maßgeblich von der Effektivspannung und der Verweildauer bestimmt wird. Die Effektivspannung ist eine Funktion der Leitfähigkeit und der Systemspannung des Systems. Im kontinuierlichen Prozess werden dieselben Einflussgrößen ermittelt. Wegen der konstruktiven Unterschiede der Aktivierungssysteme können die Aktivierungsdaten nur durch die Applikation eines nahezu homogenen Spannungsprofils und der stationären Aktivierung, an der Faserbehandlungsanlage, miteinander verglichen werden. Es zeigt sich eine zeitliche Verzögerung bei der Entwicklung des Sauerstoffabsolutgehalts im kontinuierlichen Prozess. Dies ist zum Großteil der Bewegung des Carbonfaserrovings durch das Elektrolytbad geschuldet. Zusätzlich gestützt wird diese Beobachtung durch die Wechselwirkungen, die mit Hilfe des statistischen Modells ermittelt werden. Kurze Verweildauern, gleichbedeutend mit einer schnellen Bewegung durch das Elektrolytbad, führen in Kombination mit anderen Einflussgrößen zu unerwarteten Wechselwirkungen und Effekten. Weiterführend werden anhand der statistischen Vollerhebung die Stellhebel bei der elektrochemischen Aktivierung für unterschiedliche Parameterräume sowie deren Wechselwirkungen identifiziert. Bei kurzen Verweildauern zwischen 2 und 12 Sekunden sind vor allem die Systemspannung und die Leitfähigkeit entscheidend, um ein möglichst hohes Sauerstofflevel zu erreichen. Im Zeitintervall von 5 bis 37 Sekunden ist die Verweildauer im Bad die dominanteste Einflussgröße. Somit werden zum ersten Mal durch eine statistische Betrachtung die Einflussgrößen und deren Wechselwirkung für die elektrochemische Aktivierung im kontinuierlichen Prozess beschrieben.

Die Bestimmung der funktionellen Gruppen mittels Fitanalyse der XPS-Spektren ergibt, dass durch die Aktivierung im basischen Medium drei unterschiedliche Aktivierungsbereiche bezüglich der

Verhältnisse der funktionellen Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche erzielt werden. Bei einem Sauerstoffabsolutgehalt von 2-15 at% ist ein gestuftes Verhältnis der funktionellen Gruppen in Abhängigkeit von den Oxidationsstufen zu beobachten, im Bereich zwischen 15-17 at% Sauerstoff ist der Anteil an Carbonyl- und Carboxylgruppen praktisch identisch. Wird ein Sauerstoffabsolutgehalt von über 17 at% erzielt, liegt der Anteil der Carboxylgruppen über dem der Carbonylgruppen. Diese Aktivierungsbereiche sind ebenso für die aktivierten Carbonfasern der Pilotanlage gültig. Somit führt die Kombination der Erkenntnisse aus den experimentellen Untersuchungen und dem statistischen Modell zu einem weitreichenden Verständnis der Vorgänge an der Carbonfaseroberfläche während der elektrochemischen Aktivierung im statischen als auch im kontinuierlichen Prozess.

Durch das mathematische Modell der statistischen Vollerhebung werden drei Aktivierungsstufen für die Carbonfaser ermittelt. Prämisse ist die Orientierung am Serienprozess sowie das Ziel, möglichst unterschiedliche Aktivierungsgrade auf der Carbonfaseroberfläche zu erzielen. Neben der unbehandelten Carbonfaser (1,3 at% Sauerstoff) wurden eine niedrig (6-7 at% Sauerstoff), eine mittel (9-10 at% Sauerstoff) und eine hoch aktivierte Carbonfaser (11-12 at% Sauerstoff) für die Bewertung der Wechselwirkung der Oberflächenaktivierung mit der Schlichte und mit dem Harz gewählt.

Die unterschiedlich stark aktivierten Carbonfasern werden mit den Schlichten Epoxid 1 (nur einer Epoxidgruppe pro Molekül) und Epoxid 2 (multiple Epoxidgruppen pro Molekül) beschichtet. Durch die Kombination aus Soxhletextraktion und XPS-Analyse kann semi-quantitativ der Anteil der gebundenen Schlichtemoleküle ermittelt werden. Nachdem die AFM-Aufnahmen der extrahierten Carbonfaser die Vermutung nahe legen, dass es sich bei dem verbleibenden organischen Rest um die chemisch gebundene Monolage der Schlichte auf der Carbonfaser handelt, wird mittels EEW-Titration die Restreaktivität der gebundenen Schlichtemoleküle ermittelt. Damit konnte nachgewiesen werden, dass für die Schlichte Epoxid 2 die Möglichkeit besteht, als kovalentes Bindeglied zwischen Carbonfaser und Harz zu fungieren. Für Epoxid 1 gibt es allerdings nur die Möglichkeit zur kovalenten Bindungsbildung über die direkte Bindung des Harzes an die Carbonfaseroberfläche. Dazu muss gewährleistet sein, dass trotz der Schlichtebelegung noch chemisch zugängliche Gruppen auf der Carbonfaseroberfläche zur Verfügung stehen und diese vom Harzsystem erreicht werden, sodass es zu einer kovalenten Bindungsbildung kommt.

Die Carbonfasersets werden im Nasswickelprozess zu unidirektionalen Laminatplatten verarbeitet und die Quer- und Längszugwerte des Verbundwerkstoffs werden ermittelt. Der Querzugwert wird durch die Anpassung der Aktivierung um 7 % gesteigert und durch die chemische Optimierung der Schlichte ist ein weiterer Anstieg von 10 % zu beobachten. Die chemische Optimierung der Interphase generiert insgesamt eine Steigerung des Querzugwertes um fast 20 %. Mit Hilfe des Kreuzvergleichs der zwei Einflussgrößen, wird der Einfluss der zwei Faktoren auf den Verbundwerkstoff ermittelt und sogar quantitativ bewertet. Die Faser-Matrix-Wechselwirkung ist eine Funktion aus Aktivierung und

Schlichte. Erst durch die Optimierung beider Faktoren kann ein Maximum der mechanischen Eigenschaften erzielt werden, für die eine kovalente Bindungsausbildung essentiell ist.

Ausgehend von den bisherigen Erkenntnissen, können weitere chemisch-physikalische Aspekte bezüglich ihres Einflusses auf den Verbundwerkstoff bewertet werden. Als erstes wird der Einfluss der Schlichtemenge betrachtet. Durch die zeitliche Limitierung im Serienprozess bei der Imprägnierung muss es trotzdem zu einer kovalenten Bindung zwischen Carbonfaser und Harz kommen, um das zuvor beschriebene Potential zu nutzen. Zur Überprüfung dieses Aspekts werden 2 Gew.-% anstatt 1 Gew.-% Schlichte auf einem Carbonfaserset appliziert. Der Querzugwert sinkt. Der partielle Abfall zeigt, dass die Ausbildung von kovalenten Bindungen im Verbund nicht in dem Maße gegeben ist, wie bei der Verwendung von nur 1 Gew.-% Schlichte. Die Schlichtemenge ist nachweislich eine nicht zu vernachlässigende Größe bei der Interphasenbildung. Weiterführend bedeutet dies, dass sich ein verringertes Diffusionsvermögen der Schlichte im Harzsystem ebenfalls nachteilig auf den Verbundwerkstoff auswirkt.

Als letzter Aspekt wird der Einfluss des pH-Wertes des Elektrolyten auf die Carbonfaseraktivierung untersucht. Durch die Anlehnung an den Serienprozess sind gewisse Restriktionen bei der Parameterwahl gegeben. Mit Hilfe des sauren Elektrolyten soll ein weiteres Potential zur Erhöhung der Aktivierung innerhalb des gegebenen Prozessfensters ermittelt werden. Die Vorversuche der Aktivierungen der Carbonfaser mit Schwefelsäure in der Aktivierungszelle zeigen ein Potential hinsichtlich des Sauerstoffabsolutgehalts und des Anteils von Carboxylgruppen auf der Carbonfaseroberfläche. Zum Abgleich mit der basischen Aktivierung werden dieselben Parameter für den Transfer ins Laminat verwendet (Epoxid 2). Es zeigt sich zum einen, dass die hoch säureaktivierte Carbonfaser nicht zu einer Prüfplatte verarbeitet werden kann, und zum anderen, dass die Querzugwerte der anderen beiden sauer aktivierten Carbonfasern im Bereich der basisch hoch aktivierten Carbonfaser liegen. Das Anbindungsmaximum für die Aktivierung mit Schwefelsäure liegt vermutlich bei „milderen“ Aktivierungsparametern. Daher ergeben sich für den Einsatz von Schwefelsäure als Elektrolyten gleich mehrere Vorteile: die effizientere Aktivierung (reduzierte Aktivierungsparameter, z.B. die Systemspannung), geringerer Materialeinsatz und geringere Kosten für das Ausgangsprodukt.

Abschließend kann festgehalten werden, dass die chemische Beschaffenheit der Grenzfläche entscheidend ist für den Querzugwert des Carbonfaserverbundwerkstoffs. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hierbei die Stellhebel der Aktivierung und der Schlichte genauer betrachtet, chemisch optimiert und mechanisch quantifiziert.

Nachdem das Potential an idealen Probekörpern identifiziert werden konnte, ist anschließend nachzuweisen, dass sich dieses Potential ebenfalls im Bauteil wiederfindet und somit zu einer verbesserten Bauteilauslegung mit geringerem Materialeinsatz führt und den entscheidenden Beitrag

zum Leichtbau der Zukunft leisten kann. Zudem kann, in Verbindung mit dem tiefergehenden Verständnis der chemischen Reaktionen an der Grenzfläche, dieses Wissen auf weitere Materialkombinationen im Carbonfaserverbundbereich transferiert werden. Neben der Applikation unterschiedlicher Aktivierungsparameter und -arten und chemisch modifizierter Schlichtesysteme, können durch die Verwendung eines anderen Harzsystems oder einer Carbonfaser mit anderen mechanischen Eigenschaften weitere Schlüsselfaktoren für die Optimierung des mechanischen Potenzials identifiziert und quantifiziert werden. Betrachtet man den gesamten CFK-Herstellungsprozess für unterschiedliche Prozesse wie die Gelegeherstellung oder das Flechten, werden für diese zwei Prozesse Carbonfasern mit unterschiedlichen textilen Eigenschaften benötigt. Durch das Verständnis der Funktion der Schlichte kann die Schlichte entsprechend noch weiterführend bezüglich ihrer textilen Eigenschaften optimiert werden, da dies ebenfalls eine entscheidende Größen bei der CFK-Herstellung ist. Gesamthaft führt dies zur gezielten Auslegung von Serienanlagen für die Carbonfaserherstellung im Hinblick auf die spätere Prozessroute und die mechanischen Anforderungen an das Material.

10 Literaturverzeichnis

1. K. Drechsler, I. Karb, R. Kehrle, V. Witzel. *Themenheft Forschung - Leichtbau*. <http://www.uni-stuttgart.de/hkom/publikationen/themenheft/03/drechsler2.pdf> : Universität Stuttgart - Institut für Flugzeugbau.
2. T. Roberts. Materials Technology Publications. *The Carbon Fiber Industry: Global Strategic Market Evaluation 2006–2010*. 237, 2006, 93-177.
3. A. R. Bunsell, J. Renard, J. Renard. *Fundamentals of Fibre Reinforced Composite Materials*. Boca Raton : CRC Press, 2005.
4. S. J. Park, M. K. Seo. *Interface Science and Composites*. London : Academic Press, 2011.
5. Y. Miyano, M. Nakada, J. Ichimura, E. Hayakawa. Accelerated testing for long-term strength of innovative CFRP laminates for marine use. *Compos Part B: Engineering*. 39, 2008, Bd. 1, 5-12.
6. J. Chang, G. Liang, A. Gu, S. Cai, L. Yuan. The production of carbon nanotube/epoxy composites with a very high dielectric constant and low dielectric loss by microwave curing. *Applied Mechanics and Materials*. 50, 2012, Bd. 2, 689-698.
7. C. Jones. The chemistry of carbon fibre surfaces and its effect on interfacial phenomena in fibre/epoxy composites. *Composites Science and Technology*. 42, 1991, Bde. 1-3, 275-298.
8. M. Felmming, S. Roth, G. Ziegmann. *Faserverbundbauweisen*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 1995.
9. S. J. Park. *Carbon Fibers*. Heidelberg : Springer Dordrecht, 2015.
10. J. G. Morley. Fabrication and Properties of Carbon Fibers. *Materials*. 2, 2009, Bd. 4, 2369-2403.
11. D. L. Chung. *Carbon Fiber Composites*. Boston, MA : Butterworth-Heinemann, 1994.
12. L. H. Peebles. International Materials Reviews. *Carbon fibres: Structure and mechanical properties*. 39, 1994, Bd. 2, 75-92.
13. B. Stohr, H. P. Boehm, R. Schlogl. Enhancement of the catalytic activity of activated carbons in oxidation reactions by thermal treatment with ammonia or hydrogen cyanide and observation of a superoxide species as a possible intermediate. *Carbon*. 29, 1991, Bd. 6, 707-720.
14. P. Morgan. *Carbon fibers and their composites*. Boca Raton : CRC Press - Taylor & Francis, 2005.
15. J. Bromley. International Conference on Carbon Fibers. *Their Composites and Applications*. London : Plastic Institute, 1971.

16. X. Bourrat, E. J. Roche, J. G. Lavin. Structure of mesophase pitch fibers. *Carbon*. 28, 1990, Bde. 2-3, 435-446.
17. Guigon, M. Microtexture and mechanical properties of carbon fibers: Relationship with the fiber-matrix adhesion in a carbon-epoxy composite. *Polymer Engineering & Science*. 31, 1991, Bd. 17, 1264–1270.
18. M. Speiser, S. Henzler, U. Hageroth, A. Renfften, A. Müller, D. Schawaller, B. Sandig, M. R. Buchmeiser. Hollow carbon fibers with tailored porosity and rim-thickness. *Carbon*. 63, 2013, 554-561.
19. M. K. Jain, A. S. Abhiraman. Conversion of acrylonitrile-based precursor fibres to carbon fibres. *Journal of Materials Science*. 22, 1978, 278-300.
20. M. A. Montes-Morána, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascón, R. J. Young. Effects of plasma oxidation on the surface and interfacial properties of ultra-high modulus carbon fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 32, 2001, Bde. 3-4, 361-371.
21. J. W. Shim, S. J. Park, S. K. Ryu. Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. *Carbon*. 39, 2001, Bd. 11, 1635-1642.
22. Y. Tong, X. Wang, H. Su, L. Xu. Oxidation kinetics of polyacrylonitrile-based carbon fibers in air and the effect on their tensile properties. *Corrosion Science*. 53, 2011, Bd. 8, 2484-2488.
23. X. Qian, X. Wang, Q. Ouyang, Y. Chen, Q. Yan. Effect of ammonium-salt solutions on the surface properties of carbon fibers in electrochemical anodic oxidation. *Applied Surface Science*. 259, 2012, Bd. 15, 238– 244.
24. C. Kozlowski. Dissertation. *X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Carbon Fibre Surfaces*. Newcastle : Newcastle University, 1984.
25. P. M. A. Sherwood. Surface Analysis of Carbon and Carbon Fibers for Composites. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 81, 1996, 319-342.
26. H. Viswanathan, Y. Q. Wang, A. A. Audi, P. J. Allen, P. M. A. Sherwood. X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Carbon Fiber Surfaces. 24. Interfacial Interactions between Polyimide Resin and Electrochemically Oxidized PAN-Based Carbon Fibers. *Chemistry of Materials*. 13, 2001, Bd. 5, 1647-1655.
27. D. C. Davis, J. W. Wilkerson, J. Zhu, V. G. Hadjiev. A strategy for improving mechanical properties of a fiber reinforced epoxy composite using functionalized carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*. 71, 2011, Bd. 8, 1089-1097.

28. F. Severini, L. Formaro, M. Pegoraro, L. Posca. Chemical modification of carbon fiber surfaces. *Carbon*. 40, 2002, Bd. 5, 735–741.
29. Z. Dai, F. Shi, B. Zhang, M. Li, Z. Zhang. Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion. *Applied Surface Science*. 257, 2011, Bd. 15, 6980–6985.
30. S. J. Park, B. J. Park. Electrochemically modified PAN carbon fibers and interfacial adhesion in epoxy-resin composites. *Journal of materials science letters*. 18, 1999, Bd. 1, 47–49.
31. L. T. Drzal, M. J. Rich, P. F. Lloyd. Adhesion of graphite fibers to epoxy matrices: I. The role of fiber surface treatment. *Journal of Adhesion*. 16, 1982, 1–30.
32. A. Bismarcka, M. E. Kumru, J. Springer, J. Simitzis. Surface properties of PAN-based carbon fibers tuned by anodic oxidation in different alkaline electrolyte systems. *Applied Surface Science*. 143, 1999, Bde. 1-4, 45–55.
33. C. H. Hamann, W. Vielstich. *Elektrochemie I: Elektrolytische Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen*. Oldenburg und Bonn : VCH Verlagsgesellschaft GmbH, 1985.
34. Y. Yang, Z. G. Lin. In situ FTIR characterization of the electrooxidation of glassy carbon electrodes. *Journal of applied Electrochemistry*. 25, 1995, 259-266.
35. C. L. Weitzsacker, M. Xie, L. T. Drzal. Using XPS to Investigate Fiber/Matrix Chemical Interactions in Carbon-fiber-reinforced Composites. *Surface and Interface Analysis*. 25, 1997, Bd. 2, 53-63.
36. C. U. Pittman, Jr. Z. Wu, W. Jiang, G. R. He, B. Wu, W. Li, S. D. Gardner. Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethylenepentamine. *Carbon*. 35, 1997, Bd. 7, 929-943.
37. J. Hughes. The carbon fibre/epoxy interface - A review. *Composites Science and Technology*. 41, 1991, Bd. 1, 13–45.
38. C. U. Pittman, W. Jiang, Z. R. Yue, S. Gardner, L. Wanf, H: Toghiani, C. A. Leon y Leon. Surface area and pore size distribution of microporous carbon fibers prepared by electrochemical oxidation. *Carbon*. 37, 1998, 85-96.
39. J. Gulyás, E. Földes, A. Lázár, B. Pukánszky. Electrochemical oxidation of carbon fibres: surface chemistry and adhesion. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 32, 2001, Bde. 3-4, 353-360.
40. Z. R. Yue, W. Jiang, L. Wang, S. D. Gardner, C. U. Pittman Jr. Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers. *Carbon*. 37, 1999, Bd. 11, 1785-1796.

41. C. Kozłowski, P.M.A. Sherwood. X-ray photoelectron-spectroscopic studies of carbon-fibre surfaces. Part 5.—The effect of pH on surface oxidation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I*. 81, 1985, 2745-2756.
42. S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski, A. Swiatkowski. The Characterization of Activated Carbons with Oxygen and Nitrogen Surface Groups. *Carbon*. 35, 1997, Bd. 12, 1799-1810.
43. C. Kozłowski, P. M. A. Sherwood. X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fibre surfaces vii-electrochemical treatment in ammonium salt electrolytes. *Carbon*. 24, 1986, 357-363.
44. Y. Xie, P. M. A. Sherwood. X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fiber surfaces. *Chemistry of Materials*. 1, 1989, Bd. 4, 427-432.
45. M. R. Alexander, F. R. Jones. Effect of electrolytic oxidation upon the surface chemistry of type A carbon fibres: III. Chemical state, source and location of surface nitrogen. *Carbon*. 34, 1996, Bd. 9, 1093-1102.
46. B. J. Tyler, D. G. Castner, B. D. Ratner. Effect of electrolytic oxidation upon the surface chemistry of type A carbon fibres: III. Chemical state, source and location of surface nitrogen. *Surface and Interface Analysis*. 14, 1989, 443-450.
47. M. Flemming, S. Roth. *Faserverbundbauweisen Eigenschaften*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2003.
48. R. L. Zhang, Y. D. Huang, D. Su, L. Liu, Y. R. Tang. Influence of sizing molecular weight on the properties of carbon fibers and its composites. *Journal of Materials Science*. 34, 2012, 649-654.
49. R. V. Subramanian, A. S. Crasto. Electrodeposition of a polymer interphase in carbon-fiber composites. *Polymer Composites*. 7, 1986, Bd. 4, 201-218.
50. J. Hrbáč, Č. Gregor, M. Machová, J. Králová, T. Bystroň. Nitric oxide sensor based on carbon fiber covered with nickel porphyrin layer deposited using optimized electropolymerization procedure. *Bioelectrochemistry*. 71, 2007, Bd. 1, 46–53.
51. N. Dilsiz, E. Ebert, W. Weisweiler, G. Akovali. Effect of Plasma Polymerization on Carbon Fibers Used for Fiber/Epoxy Composites. *Journal of Colloid and Interface Science*. 170, 1995, Bd. 1, 241-248.
52. C. Bischof, W. Possart. *Adhäsion – Theoretische und experimentelle Grundlagen*. Berlin : Akademie-Verlag, 1983.
53. K. Bobzin. *Oberflächentechnik für den Maschinenbau*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.

54. G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
55. J. Hamm. *Chemische Bindungsarten*. <http://www.hamm-chemie.de/j11/j11te/chembind.htm> : J. Hamm, 2014.
56. F. R. Jones. A review of interphase formation and design in fibre-reinforced composites. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 24, 2010, Bd. 1, 171–202.
57. A. Bismarck. Dissertation. *Chemische Modifizierung von Carbonfasern: Elektrokinetische und oberflächenenergetische Charakterisierung/ Einfluss auf die Adhäsion zu thermoplastischen Polymeren*. Berlin : Technische Universität Berlin, 1999.
58. L. T. Drzal, N. Sugiura, D. Hook. The role of chemical bonding and surface topography in adhesion between carbon fibers and epoxy matrices. *Composite Interfaces*. 4, 1996, Bd. 5, 337–354.
59. L. T. Drzal, M. J. Rich, M. F. Koenig, P. F. Lloyd. Adhesion of graphite fibers to epoxy matrices: II. The effect of fiber finish. *Journal of Adhesion*. 16, 1983, Bd. 2, 133-152.
60. N. Sato, N. Tatsuda, T. Kurauchi. Application of laser Raman spectroscopy to the analysis of stress distribution of fibres in composites. *Journal of Materials Science Letters*. 11, 1992, Bd. 6, 365-366.
61. B. K. Larson, L. T. Drzal. Glass fibre sizing/matrix interphase formation in liquid composite moulding: effects on fibre/matrix adhesion and mechanical properties. *Composites*. 25, 1994, Bd. 7, 711-721.
62. J. L. Thomason. The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 3. Characterization of fibre surface coatings and the interphase. *Composites*. 26, 1995, Bd. 7, 487-498.
63. J. Berg, F. R. Jones. The role of sizing resins, coupling agents and their blends on the formation of the interphase in glass fibre composites. *Composites Part A*. 29, 1998, Bde. 9-10, 1261–1272.
64. G. Desarmot, J. P. Favre. Advances in pull-out testing and data analysis. *Composites Science and Technology*. 42, 1991, Bde. 1-3, 151-187.
65. J.G. Smith, S. E. Drozda, S. P. Petraglia, N. R. Quinn, E. M. Rice, B. S. Taylor, M. Viswanathan. Regioselective synthesis of allyltrimethylsilanes from allylic halides and allylic sulfonates. *Journal of Organic Chemistry*. 49, 1984, Bd. 22, 4112-4120.
66. D. M. Hodgson, A. R. Gibbs, G. P. Lee. Enantioselective desymmetrisation of achiral epoxides. *Tetrahedron*. 52, 1996, Bd. 46, 14361-14384.
67. G. A. Olah, A. P. Fung, D. Meider. Hot Water-Promoted Ring-Opening of Epoxides and Aziridines by Water and Other Nucleophiles. *The Journal of Organic Chemistry*. 73, 2008, Bd. 6, 2270-2274, S. 280.

68. L. Shechter, J. Wynstra, R. P. Kurkijy. Glycidyl Ether Reactions with Amines. *Industrial & Engineering Chemistry*. 48, 1956, Bd. 1, 94-97.
69. K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore. *Organische Chemie*. Weinheim : Wiley-VCH, 2005.
70. J. H. Oh, J. Jang, S. H. Lee. Curing behaviour of tetrafunctional epoxy resin/hyperbranches polymer system. *Polymer*. 42, 2001, 8339-8347, S. 120-123.
71. D. Verchere, H. Sauterau, J. P. Pascault. Buildup of Epoxycycloaliphatic Amine Networks. *Macromolecules*. 23, 1990, 725-731.
72. J. Mijovic, A. Fishbain, J. Wijaya. Mechanistic modeling of epoxy-amine kinetics. 1. Model compound study. *Macromolecules*. 25, 1992, Bd. 2, 979-985.
73. N. A. John, G. A. George. Cure kinetics and mechanisms of a tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane/diaminodiphenylsulphone epoxy resin using near i.r. spectroscopy. *Polymer*. 33, 1992, Bd. 13, 2679-2688.
74. J. Mijovic, J. Wijaya, Reaction Kinetics of Epoxy/Amine Model Systems. The Effect of Electrophilicity of Amine Molecule. *Macromolecules*. 27, 1994, Bd. 26, 7589-7600.
75. A. Wollrab. *Organische Chemie*. Berlin Heidelberg : Springer Verlag, 2009.
76. Y. Q. Wang, H. Viswanathan, A. A. Audi, P. M. A. Sherwood. X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Carbon Fiber Surfaces. 22. Comparison between Surface Treatment of Untreated and Previously Surface-Treated Fibers. *Chemistry of Materials*. 12, 2000, 1100-1107.
77. V. Schubert, G. Reininger. *Elektroden 2. Art.* http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_11/vlus/elektrweiterart.vlu.html : ChemGaroo - Chemgapedia.
78. Institut für Physikalische Chemie. Praktikumsprotokoll. *Cyclovoltammetrie*. Clausthal : TU Clausthal, 2007.
79. V. V. Kharton. *Solid State Electrochemistry I*. Weinheim : WILEY-VCH, 2009.
80. C. H. Hamann, W. Vielstich. *Elektrochemie*. Weinheim : WILEY-VCH, 2005.
81. Saiht. *Schnitt durch ein Photoelectron Spectroscopy Experiment*. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PES3.jpg> : Saiht, 15. Juni 2009.
82. Inc. Physical Electronics. Datenblatt. *PHI VersaProbe II*. Chanhassen, MN : Inc. Physical Electronics, 2006.
83. G. Beamson, D. Briggs. *XPS of Polymers Handbook*. Weinheim : Wiley-VCH, 1992.

84. P. von der Heide. *X-ray Photoelectron Spectroscopy - An Introduction to Principles and Practices*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
85. P. W. Atkins, J. de Paula. *Physikalische Chemie*. Weinheim : WILEY-VCH, 2013.
86. J. J. Yeh, I. Lindau. Atomic Data and Nuclear Data Tables. *Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$* . 32, 1985, Bd. 1, 1–155.
87. D. Briggs, J. T. Grant. *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Chichester : IM Publications, 2003.
88. Y. Xie, P. M. A. Sherwood. X-ray photoelectron-spectroscopic studies of carbon fiber surfaces. 11. Differences in the surface chemistry and bulk structure of different carbon fibers based on poly(acrylonitrile) and pitch and comparison with various graphite samples. *Chemistry of Materials*. 2, 1990, Bd. 3, 293-299.
89. S. D. Gardner, C. S. K. Singamsetty, G. L. Booth, G. He. Surface characterization of carbon fibers using angle-resolved XPS and ISS. *Carbon*. 33, 1995, Bd. 5, 587-595.
90. E. Jagst. Surface Functional Group Characterization Using Chemical Derivatization X-ray Photoelectron Spectroscopy (CD-XPS). *Dissertation*. Berlin : Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 2011.
91. D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu. Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and its Electrical Properties. *American Chemical Society - Nano Letters*. 9, 2009, Bd. 5, 1752-1758.
92. J. Jäger, J. Moosburger-Will, S. Horn. Determination of nano-roughness of carbon fibers by atomic force microscopy. *Journal of Materials Science*. 48, 2013, Bd. 19, 6803-6810.
93. G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*. 56, 1986, Bd. 9, 930-933.
94. E. Mayer. Atomic Force Microscopy. *Progress in Surface Science*. 41, 1992, 3-49.
95. D. P. Woodruff, T. A. Dechlar. *Modern Techniques of Surface Science*. Cambridge : Cambridge University Press, 1994.
96. Universität Greifswald. *Rasterkraftmikroskop*. http://hank.uoregon.edu/experiments/AFM/pics/240px-Atomic_force_microscope_block_diagram.svg.png : Universität Greifswald, 2015.
97. Bruker - Nano Surfaces Division. Datenblatt. *Dimension Icon - Atomic Force Microscope System with ScanAsyst*. Santa Barbara, CA : Bruker, 2013.

98. BÜCHI Labortechnik GmbH. Datenblatt. *Extraction Systems B-811 / B-811 LSV*. Essen : BÜCHI, 2000.
99. Autorenkollektiv. *Brockhaus ABC Chemie*. Leipzig : F. A. Brockhaus, 1965.
100. ASTM International. ASTM D1652 - 04. *Standard test method for epoxy content of epoxy resins*. West Conshohocken, PA : ASTM International, 2004.
101. BMW AG. Arbeitsanweisung. *Volumetrische Bestimmung des Epoxidequivalentes*. Landshut : 2011.
102. L. Servinis, L. C. Henderson, T. R. Gengenbach, A. A. Kafi, M. G. Huson, B. L. Fox. Surface functionalization of unsized carbon fiber using. *Carbon* . 54, 2013, 378–388.
103. J. A. Nairn . Exact and variational theorems for fracture mechanics of composites with residual stresses, traction-loaded cracks, and imperfect interfaces. *International Journal of Fracture*. 105, 2000, Bd. 3, 243–271.
104. F. A. Ramirez, B. A. Acha, L. A. Carlsson. ECCM - Composites Part A: applied science and manufacturing. *Fracture Mechanics Analysis of Single Fiber Fragmentation Test*. Stockholm : s.n., 2008.
105. S. F. Zhandarov, E. Mäder, O. R. Yurkevich. Indirect estimation of fiber/polymer bond strength and interfacial friction from maximum load values recorded in the microbond and pull-out tests. Part I: local bond strength. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 16, 2002, Bd. 9, 1171–1200.
106. D. A. Mendels, Y. Leterrier, J. A. E. Manson. The Influence of Internal Stresses on the Microbond Test – I: Theoretical Analysis. *Journal of Composite Materials*. 36, 2002, Bd. 3, 347–363.
107. N. Dilsiz, J. P. Wightman. Effect of acid–base properties of unsized and sized carbon fibers on fiber/epoxy matrix adhesion. *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects*. 164, 2000, Bde. 2-3, 325–336.
108. A. Paipetis, C. Galiotis. A study of the stress-transfer characteristics in model composites as a function of material processing, fibre sizing and temperature of the environment. *Composites Science and Technology*. 57, 1997, Bd. 8, 827–838.
109. J. Jäger. Aspekte der Faser-Matrix-Wechselwirkung in carbonfaserverstärkten Polymeren. *Dissertation*. Augsburg : Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Augsburg, 2012.
110. B. Ricardo. Dissertation. *Untersuchung der intralaminaren Schubeigenschaften von Faserverbundwerkstoffen mit Epoxidharzmatrix unter Berücksichtigung nichtlinearer Effekte*. Berlin : Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 2011.

111. M. Mannigel. Dissertation. *Einfluss von Schubspannungen auf das Faserbruchgeschehen in kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen (CFK)*. Aachen : RWTH Aachen, 2007.
112. Arbeitsgremium Verstärkte Kunststoffe und härtbare Harze. DIN 53399-2. *Prüfung von faserverstärkten Kunststoffen; Schubversuch an ebenen Probekörpern*. Berlin : 1982.
113. J. Morton, H. Ho, M. Y. Tsai, G. L. Farley. An Evaluation of the Iosipescu Specimen for Composite Materials Shear Property Measurement. *Journal of Composite Materials*. 26, 1991, Bd. 5, 708-750.
114. L. Servinis, L. C. Henderson, L. M. Andrighetto, M. G. Huson, T. R. Gengenbachch, B. L. Fox. A novel approach to functionalise pristine unsized carbon fibre using in situ generated diazonium species to enhance interfacial shear strength. *Journal of Materials Chemistry A*. 3, 2015, 3360-3371.
115. S. Voll. Diplomarbeit. *Optimierung Wickelprozess zum idealen CFK-Laminat auf UD-Plattenbasis*. Würzburg : s.n., 2015.
116. B. Hepp. Präsentation. *Wickelanlage & Faser/Matrix-Prüfmethoden*. Landshut : BMW AG, 2014.
117. Fa. Dienes. Datenblatt. *Faserbehandlungsanlage*. Mülheim : Fa. Dienes, 2012.
118. SGL Automotive Carbon Fibers. Datenblatt. *RECAFIL® - Carbonfaser 50K ACF 50-11*. Wackersdorf : SGL Automotive Carbon Fibers, 2014.
119. M. Neitzel, P. Mitschang. *Handbuch Verbundwerkstoff*. München/Wien : Carl Hanser Verlag, 2004.
120. G. Ehrenstein. *Faserverbund-Kunststoff*. München/ Wien : Carl Hanser Verlag, 2006.
121. SGL Automotive Carbon Fibers. *Produktionskette zur Herstellung der CFK-Bauteile für den BMW i3 und i8*. http://images.google.de/imgres?imgurl=http://www.sglacf.com/fileadmin/webdata/Imagemaps/SGL_Wertsch%2525C3%2525B6pfungskette_1.png&imgrefurl=http://www.sglacf.com/produktion/produktionskette.html&h=482&w=772&tbnid=0q9GSKg7m72mYM:&docid=-fobbtLqaYJc_M&ei=N : 2013.
122. O. Pätzold, T. Manske. Präsentation. *Werkstofftechnik Nichtmetall TI-342 - FASAN (Faserlabor)*. Landshut : BMW AG, 2015.
123. S. F. Fadley. *Theoretical Aspects of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Dordrecht : D. Reidel Publ. Comp., 1973.
124. K. W. Hathcock, J. C. Brumfield, C. A. Goss, E. A. Irene, R.W. Murray. Incipient Electrochemical Oxidation of Highly Oriented Pyrolytic Graphite. *Analytical Chemistry*. 67, 1995, 2201-2206.
125. A. Proctor, P. M. A. Sherwood. X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Carbon Fibre Surfaces - II. *Carbon*. 21, 1981, Bd. 1, 53-59.

126. W. P. Hoffman, W. C. Hurley, T. W. Owens, H. T. Phan. Advantage of the scanning tunnelling microscope in documenting changes in carbon fibre surface morphology brought about by various surface treatments. *Journal of Materials Science*. 26, 1991, 4545-4553.
127. P. Heimerdinger. Diplomarbeit. *Oberflächenmodifikation von Carbonfasern durch anodische Oxidation*. Bayreuth : Universität Bayreuth Fakultät für Ingenieurwissenschaften, 2015.
128. C. Kozlowski, P. M. A. Sherwood. X-Ray Photoelectron-spectroscopic Studies of Carbon-fiber Surfaces; Part 5. - The Effect of pH on Surface Oxidation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1, 1985, Bd. 81, 2745-2756, S. 2745.
129. Y. Hou, T. Sun, H. Wang. A Gradient Anodic Oxidation Method for Treating Polyacrylonitrile-Based High-Modulus Carbon Fibers. *Journal of Applied Polymer Science*. 121, 2011, 1059–1066.
130. J. R. Pels, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Q. Zhu, K. M. Thomas. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. *Carbon*. 33, 1995, Bd. 11, 1641-1653.
131. C. Ronniger. *Taschenbuch der statistischen Methoden*. München : curt.ronniger@bnw.de, 2014.
132. K. Backhaus, B. Erichson, W. Plinke, R. Weiber. *Multivariate Analysemethoden: Eine anwendungsorientierte Einführung*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2000.
133. T. Schunk, S. Huber, F. Maidl. Präsentation. *Carbon Fiber Sizing*. Landshut : BMW AG, 2014.
134. S. J. Park, Y. S. Jang. Surface Properties of Chemically Modified Activated Carbons for Adsorption Mechanism and Rate of Cr(VI). *Journal of Colloid and Interface Science*. 249, 2002, Bd. 2, 458-63.

12 Danksagung

Zum Abschluss dieser Arbeit möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. Siegfried R. Horn, der meine Industriepromotion mit großem Interesse und fachlicher Unterstützung betreut hat und mir somit ermöglichte, die Interessen eines global agierenden Konzerns mit denen der Wissenschaft zu verbinden.

Herrn Prof. Dr. Klaus Ruhland für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Frau Dr. Judith Moosburger-Will, meiner fachlichen Betreuerin an der Universität Augsburg für die engagierte und konstruktive Unterstützung, während des gesamten Verlaufs meiner Promotion. Danke für die vielen fachlichen Diskussionen, die eine wertvolle Bereicherung waren und vor allem maßgeblich dazu beigetragen haben, dass meine Arbeit sowohl akademischen als auch industriellen Ansprüchen genügt. Ich habe das Gefühl, dass ich beide Seiten kennen gelernt haben.

Herrn Dr. Jochen Töpker für drei unglaubliche Jahre, in denen ich mehr erreicht habe, als ich jemals hätte träumen können. Du hast mich immer wieder aufs Neue gefordert, aber auch entsprechend gefördert. Du hast mich mit den Strukturen und mit dem Denken von BMW vertraut gemacht und mir immer wieder neue Blickweisen und Möglichkeiten eröffnet im akademischen und industriellen Umfeld.

Meinen Kollegen bei BMW, für die geniale Zusammenarbeit während meiner Promotion. Ich könnte mich jetzt für tausend Dinge bedanken, aber besonders möchte ich mich für die fachliche Zusammenarbeit, die konstruktive und engagierte Arbeitsatmosphäre, die Hilfsbereitschaft und die Freundschaft bedanken. Ein besonderer Dank geht an Dipl. Ing. Tamara Manske, Dipl. Ing. Bernhard Hepp, Dr. Torsten Schunk, Dr. Felix Schmidt-Stein, Dipl. Ing. Barbara Damberger, Dipl. Ing. Markus Kronen, Dipl. Ing. Oliver Pätzold und Dr. Jarlath Mc Hugh, da sie zudem maßgeblich zum Erreichen der Ergebnisse beigetragen haben. Ebenso danke ich den Masteranden M. Eng. Yannik Baurain, Dipl. Ing. Patrick Heimerdinger und Dipl. Ing. Sebastian Voll. Gerne bedanke ich mich bei Herrn Helmut Woisetschläger und Herrn Dipl. Ing. Gerhard Brönner die mich damals für diese Promotionsstelle eingestellt haben und in mir die entsprechenden Fähigkeiten gesehen haben.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung, das Teile meiner Promotion im Rahmen des Projektes **MAI robust** finanziell unterstützt hat, sowie unseren Projektpartnern in **MAI robust** (die Universität Augsburg, SGL ACF, Karl Mayer Malimo und die RWTH Aachen), durch die die Erkenntnisse meiner Promotion in den größeren industriellen Gesamtkontext gesetzt werden konnten. Ich möchte mich an dieser Stelle auch für die gute Zusammenarbeit im Projekt bedanken, die meines Erachtens zu großartigen Ergebnissen geführt hat, die sowohl akademisch als auch industriell wertvollen sind.

Meinen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl für Experimentalphysik II in Augsburg für das freundliche und hilfsbereite Arbeitsklima, wenn ich mal da war. Besonderer Dank geht hierbei an M. Sc. Christina Kunzmann, M. Sc. Elisabeth Lachner, M. Sc. Eva Laukmanis, M. Sc. Michael Greisel, M. Sc. Thomas Guglhör, Dipl. Chemiker Nino Haase, Dipl. Phys. Ray Frenzel und M. Sc. Matthias Bauer.

Angela Vetter für die redaktionelle Korrektur der Arbeit.

Bei meiner Familie und meinen Freunden, dafür dass ihr immer für mich da wart und mich immer Unterstützt habt. Dankeschön! Ich weiß einfach, dass ich mich auf euch alle verlassen kann 😊!

13 Anhang

Kapitel 5.2.1

Tabelle 32: XPS-Daten der entnommen Carbonfasern entsprechend der Punkte aus

Stoppunkt [V]	C [at%]	O [at%]	N [at%]
0,5	91,2 ± 1,1	7,5 ± 0,9	1,4 ± 0,5
1,0	90,6 ± 1,1	8,0 ± 0,7	1,4 ± 0,5
1,5	90,0 ± 0,9	7,9 ± 1,2	2,1 ± 0,7
2,0	89,9 ± 1,1	9,0 ± 0,8	1,1 ± 0,4
-0,5	89,6 ± 0,9	9,4 ± 0,8	1,0 ± 0,6
-1,0	90,9 ± 0,8	8,7 ± 1,0	0,4 ± 0,8
-2,0	91,5 ± 0,5	7,1 ± 0,8	1,4 ± 0,5
0	92,4 ± 0,6	6,8 ± 0,7	0,7 ± 0,5
Nach 5 Zyklen	83,3 ± 1,2	14,7 ± 1,2	2,0 ± 0,6

Kapitel 5.2.2

Tabelle 33: XPS-Daten der Carbonfasern entsprechend der amperimetrischen Messung bei den entsprechenden Spannungen für jeweils 15 s.

Messpunkt [V] für 15	C [at%]	O [at%]	N [at%]
0,5	90,5 ± 1,3	8,2 ± 0,8	1,4 ± 0,4
1,0	90,3 ± 1,4	7,9 ± 0,9	1,8 ± 0,5
1,5	90,8 ± 1,1	7,5 ± 0,7	1,7 ± 0,5
2,0	91,1 ± 1,5	7,7 ± 1,2	1,2 ± 0,4
-0,5	93,1 ± 1,2	5,5 ± 1,0	1,4 ± 0,4
-1,0	94,1 ± 1,3	4,2 ± 0,9	1,7 ± 0,5
-2,0	93,3 ± 1,5	5,0 ± 1,1	1,7 ± 0,7

Tabelle 34: XPS-Fit Daten der Carbonfasern entsprechend der amperimetrischen Messung bei den entsprechenden Spannungen für jeweils 15 s.

15 s bei	C-OR [%]	C=O [%]	COOR [%]	Csat [%]
0,5	13,5 ± 2,2	3,3 ± 0,7	1,2 ± 1,0	0,3 ± 0,4
1,0	13,8 ± 2,1	3,4 ± 0,6	1,6 ± 0,9	0,3 ± 0,4
1,5	14,3 ± 1,9	3,7 ± 0,4	2,2 ± 0,3	0,5 ± 0,3
2,0	12,6 ± 0,7	3,6 ± 0,3	2,3 ± 0,6	0,4 ± 0,2
-0,5	11,2 ± 1,3	2,8 ± 0,6	1,9 ± 0,3	0,8 ± 0,9
-1,0	11,9 ± 1,0	2,4 ± 0,2	2,1 ± 0,1	1,5 ± 0,8
-2,0	12,7 ± 0,9	3,4 ± 0,5	2,5 ± 0,5	1,8 ± 0,6

Tabelle 35: XPS-Daten der Carbonfasern entsprechend der amperimetrischen Messung bei 1,0 V anliegender Spannung und unterschiedlichen Verweildauern entsprechend Abbildung 42 rechts.

Verweildauer [s]	C [at%]	O [at%]	N [at%]
0,3	92,6 ± 0,8	6,8 ± 0,9	0,6 ± 0,3
0,5	92,3 ± 1,4	6,8 ± 0,7	0,9 ± 0,1
0,8	90,6 ± 1,1	8,7 ± 0,9	0,7 ± 0,2
15	90,3 ± 0,9	7,9 ± 0,7	1,8 ± 0,4
30	90,6 ± 0,9	8,2 ± 0,8	1,3 ± 0,5
60	92,0 ± 0,7	6,5 ± 0,8	1,5 ± 0,4
120	91,7 ± 2,0	6,4 ± 0,4	1,7 ± 0,5
180	91,3 ± 0,7	6,5 ± 0,8	2,2 ± 0,6
300	90,7 ± 0,8	7,4 ± 0,3	1,9 ± 0,5

Tabelle 36: XPS-Fit Daten der Carbonfasern entsprechend der amperimetrischen Messung bei 1,0 V anliegender Spannung und unterschiedlichen Verweildauern entsprechend Abbildung 42 rechts.

Verweildauer [s]	C-OR [%]	C=O [%]	COOR [%]	Csat [%]
0,3	21,8 ± 4,9	3,0 ± 1,0	1,6 ± 0,6	1,2 ± 0,3
0,5	18,5 ± 5,7	2,8 ± 1,1	0,8 ± 0,4	0,7 ± 0,2
0,75	11,6 ± 5,3	3,9 ± 0,9	1,8 ± 1,6	1,4 ± 0,8
15	13,8 ± 2,1	3,4 ± 0,6	1,6 ± 0,9	0,4 ± 0,2
30	25,3 ± 4,1	2,8 ± 1,1	1,6 ± 0,7	0,5 ± 0,1
60	14,1 ± 2,3	2,3 ± 0,7	1,8 ± 0,6	0,8 ± 0,3
120	13,2 ± 3,1	2,3 ± 1,1	1,7 ± 0,3	0,7 ± 0,1
180	15,1 ± 3,1	3,0 ± 0,2	1,9 ± 0,3	0,5 ± 0,2
300	16,9 ± 1,1	4,2 ± 0,4	1,7 ± 0,7	0,3 ± 0,2

Kapitel 5.3.2

Tabelle 37: Effektivspannung und Stromstärke in Abhängigkeit der Systemspannung in der Aktivierungszelle, mit Ammoniumhydrogencarbonat, KA=5 cm, LF=4 mS/cm.

U_{Sys} [V]	U_{eff} [V]	I [A]	LF [mS/cm]
10	9	0,7	4
20	18	2,0	4
30	22	3,6	4

Tabelle 38: Effektivspannung und Stromstärke in Abhängigkeit der Systemspannung in der Aktivierungszelle, mit Ammoniumhydrogencarbonat, KA=5 cm, LF=30 mS/cm.

U_{Sys} [V]	U_{eff} [V]	I [A]	LF [mS/cm]
5	3	1,0	30
10	5	2,0	30
15	7	3,4	30
20	8	4,9	30
30	11	7,9	30

Tabelle 39: Effektivspannung und Stromstärke in Abhängigkeit der Systemspannung in der Aktivierungszelle, mit Ammoniumhydrogencarbonat, KA=10 cm, LF=30 mS/cm.

U_{Sys} [V]	U_{eff} [V]	I [A]	LF [mS/cm]
10	6	1,8	30
20	10	4,3	30
30	14	6,9	30

Kapitel 5.3.2

Tabelle 40: XPS-Daten der Zeitreihe bei 30 mS/cm, 5 V Systemspannung und Kathodenabstand 5cm.

Zeit	C [at%]	O [at%]	N [at%]
3	88,1 ± 2,0	10,2 ± 1,7	1,7 ± 1,3
5	87,1 ± 1,5	10,5 ± 1,1	2,4 ± 0,6
30	82,3 ± 3,2	15,1 ± 3,4	2,6 ± 0,6
60	81,4 ± 1,7	15,4 ± 1,2	3,2 ± 1,1

Tabelle 41: XPS-Daten der Zeitreihe bei 30 mS/cm, 10 V Systemspannung und Kathodenabstand 5cm.

Zeit	C [at%]	O [at%]	N [at%]
3	84,1 ± 3,4	13,5 ± 2,7	2,4 ± 0,7
5	81,1 ± 3,5	16,1 ± 2,9	2,8 ± 0,7
10	86,5 ± 1,8	11,2 ± 1,8	2,3 ± 0,3
15	81,1 ± 3,7	15,4 ± 3,1	3,5 ± 0,9
30	80,5 ± 1,5	15,8 ± 0,9	3,7 ± 0,8
60	81,4 ± 2,6	14,7 ± 1,9	3,9 ± 0,8

Tabelle 42: XPS-Daten der Zeitreihe bei 30 mS/cm, 15 V Systemspannung und Kathodenabstand 5cm.

Zeit	C [at%]	O [at%]	N [at%]
3	81,4 ± 1,6	15,7 ± 1,6	2,9 ± 0,4
5	79,7 ± 0,4	17,3 ± 0,9	3,0 ± 0,8
8	84,0 ± 3,2	12,8 ± 2,8	3,2 ± 0,5
10	82,0 ± 0,8	15,1 ± 1,1	2,9 ± 0,4
15	79,7 ± 0,6	17,1 ± 0,3	3,2 ± 0,5
30	80,0 ± 1,0	16,7 ± 0,7	3,3 ± 0,4
60	80,0 ± 1,8	16,3 ± 1,8	3,7 ± 1,1

Tabelle 43: XPS-Daten der Zeitreihe bei 30 mS/cm, 20 V Systemspannung und Kathodenabstand 5cm.

Zeit	C [at%]	O [at%]	N [at%]
3	85,1 ± 1,8	12,2 ± 1,4	2,7 ± 0,2
5	79,8 ± 1,5	16,2 ± 1,0	4,0 ± 0,5
8	87,9 ± 2,8	9,1 ± 2,2	3,0 ± 0,4
10	82,1 ± 0,6	14,5 ± 0,7	3,4 ± 0,4
15	78,4 ± 2,2	16,8 ± 1,7	4,8 ± 0,7
30	78,8 ± 1,4	17,2 ± 1,1	4,0 ± 0,6
60	76,2 ± 1,0	19,1 ± 0,8	4,7 ± 0,6

Tabelle 44: XPS-Daten der Zeitreihe bei 30 mS/cm, 30 V Systemspannung und Kathodenabstand 5cm.

Zeit	C [at%]	O [at%]	N [at%]
3 s	85,3 ± 1,5	12,5 ± 1,6	2,2 ± 0,4
5 s	79,3 ± 1,5	17,8 ± 0,9	2,9 ± 0,6
10 s	78,8 ± 0,5	18,1 ± 0,6	3,1 ± 0,3
15 s	76,9 ± 1,3	19,3 ± 1,1	3,8 ± 0,5
30 s	76,6 ± 0,5	19,5 ± 0,3	3,9 ± 0,3
60 s	75,2 ± 1,3	20,5 ± 1,1	4,3 ± 0,2
120 s	73,8 ± 1,3	21,4 ± 1,0	4,8 ± 0,3

Tabelle 45: XPS-Daten der Kathode nach der gesamten Zeitreihe bei 30 mS/cm, 30 V Systemspannung und Kathodenabstand 5cm.

Kathode	92,1 ± 0,6	2,0 ± 0,5	5,9 ± 0,2
---------	------------	-----------	-----------

Kapitel 5.4.1

Tabelle 46: Anliegende Systemspannung und Korrelation zur Effektivspannung und den anliegenden Spannungen entlang des Carbonfaserrovings nach Abbildung 47 an der Pilotanlage, bei einer Kathodenlänge von 125 cm und einem Kathodenabstand von 1cm für verschiedene Spannungen bei 4 und 30 mS Leitfähigkeit.

U _{Sys} [V]	LF [mS]	U _{eff} [V]	b	c	d	e	I [A]
10	4	5,8	4,7	3,0	3,3	4,9	1,5
20	4	10,2	5,6	3,8	4,7	8,7	3,9
30	4	15,3	10,8	4,4	5,7	10,8	6,3
10	30	3,5	3,0	2,1	3,0	3,2	2,5
20	30	6,0	4,0	2,2	3,5	5,2	5,6
30	30	9,5	5,0	2,3	4,5	7,5	9,0

Kapitel 5.4.2

Tabelle 47: XPS-Daten der Geschwindigkeitsreihe bei 30 mS/cm, 20 V Systemspannung, Kathodenlänge 125 cm und Kathodenabstand 1cm.

Zeit [s]	C [at%]	O [at%]	N [at%]
5,4	91,4 ± 0,7	6,4 ± 0,6	2,2 ± 0,3
6,3	91,6 ± 0,7	5,9 ± 0,7	2,5 ± 0,6
7,5	91,2 ± 0,8	6,3 ± 0,6	2,5 ± 0,3
9,4	90,8 ± 0,8	6,7 ± 0,8	2,5 ± 0,3
12,5	89,7 ± 1,2	7,7 ± 0,9	2,6 ± 0,3
18,8	86,9 ± 1,6	10,2 ± 1,4	2,9 ± 0,3
37,5	82,4 ± 3,8	13,8 ± 1,5	3,8 ± 0,2

Tabelle 48: XPS C1s-Fitdaten der Geschwindigkeitsreihe bei 30 mS/cm, 20 V Systemspannung, Kathodenlänge 125 cm und Kathodenabstand 1cm.

Zeit [s]	C-OR [%]	C=O [%]	COOR [%]
5,4	16,3 ± 1,6	3,1 ± 0,5	2,5 ± 0,8
6,3	17,3 ± 1,0	3,7 ± 0,4	3,3 ± 0,6
7,5	17,1 ± 1,1	4,3 ± 0,4	3,7 ± 0,5
9,4	18,4 ± 0,8	4,5 ± 0,3	3,9 ± 0,5
12,5	18,4 ± 1,1	5,1 ± 0,3	4,1 ± 0,3
18,8	20,0 ± 1,2	6,1 ± 0,4	5,3 ± 0,4
37,5	20,6 ± 1,5	6,8 ± 0,6	5,5 ± 0,6

Tabelle 49: XPS-Daten der Geschwindigkeitsreihe bei 30 mS/cm, 30 V Systemspannung, Kathodenlänge 125 cm und Kathodenabstand 1cm.

Zeit [s]	C [at%]	O [at%]	N [at%]
5,4	92,0 ± 0,5	6,4 ± 0,6	1,6 ± 0,4
6,3	89,6 ± 1,5	7,6 ± 1,5	2,8 ± 1,3
7,5	89,8 ± 0,8	7,4 ± 0,8	2,8 ± 0,7
9,4	88,4 ± 1,0	8,5 ± 0,7	3,1 ± 0,9
12,5	81,9 ± 2,0	13,8 ± 1,9	4,3 ± 0,9
18,8	78,7 ± 1,6	15,9 ± 1,2	5,4 ± 0,9
37,5	78,8 ± 1,7	15,9 ± 1,6	5,3 ± 0,8

Tabelle 50: XPS C1s-Fitdaten der Geschwindigkeitsreihe bei 30 mS/cm, 30 V Systemspannung, Kathodenlänge 125 cm und Kathodenabstand 1cm.

Zeit [s]	C-OR [%]	C=O [%]	COOR [%]
5,4	16,2 ± 0,5	3,1 ± 0,3	2,9 ± 0,5
6,3	17,5 ± 1,9	4,1 ± 0,2	3,5 ± 0,7
7,5	18,7 ± 1,3	4,4 ± 0,3	4,2 ± 0,2
9,4	18,2 ± 1,6	4,7 ± 0,3	4,5 ± 0,6
12,5	18,8 ± 1,7	6,2 ± 0,3	6,7 ± 0,6
18,8	21,0 ± 1,8	7,2 ± 0,5	7,3 ± 1,3
37,5	19,1 ± 1,5	6,7 ± 0,4	6,8 ± 0,8

Tabelle 51: XPS-Daten der Geschwindigkeitsreihe bei 4 mS/cm., 20 V Systemspannung, Kathodenlänge 125 cm und Kathodenabstand 1cm.

Zeit [s]	C [at%]	O [at%]	N [at%]
5,4	88,8 ± 1,3	8,6 ± 1,5	2,6 ± 0,7
6,3	87,6 ± 0,7	9,2 ± 0,5	3,2 ± 0,7
7,5	87,2 ± 1,0	9,8 ± 0,8	3,0 ± 0,3
9,4	84,8 ± 1,0	12,5 ± 1,2	2,7 ± 0,5
12,5	83,2 ± 1,1	13,3 ± 0,8	3,5 ± 0,9
18,8	81,0 ± 0,6	16,7 ± 1,3	2,3 ± 0,8
37,5	83,6 ± 2,9	14,5 ± 2,3	1,9 ± 1,3

Tabelle 52: XPS C1s-Fitdaten der Geschwindigkeitsreihe bei 4 mS/cm., 20 V Systemspannung, Kathodenlänge 125 cm und Kathodenabstand 1cm.

Zeit [s]	C-OR [%]	C=O [%]	COOR [%]
5,4	15,5 ± 4,4	3,7 ± 1,9	3,2 ± 1,7
6,3	17,5 ± 1,1	5,5 ± 0,6	4,1 ± 1,0
7,5	18,2 ± 3,4	6,8 ± 1,9	5,5 ± 1,1
9,4	17,2 ± 1,4	5,3 ± 1,0	5,0 ± 0,5
12,5	16,6 ± 0,9	6,5 ± 0,5	5,4 ± 0,5
18,8	18,0 ± 1,4	5,9 ± 0,8	4,9 ± 0,4
37,5	17,1 ± 1,7	4,9 ± 1,2	4,3 ± 0,6

Tabelle 53: XPS-Daten der Geschwindigkeitsreihe bei 4 mS/cm, 30 V Systemspannung, Kathodenlänge 125 cm und Kathodenabstand 1cm.

Zeit [s]	C [at%]	O [at%]	N [at%]
5,4	94,4 ± 0,8	3,4 ± 0,4	2,2 ± 0,4
6,3	82,8 ± 1,7	13,9 ± 1,4	3,3 ± 0,3
7,5	81,0 ± 1,6	17,2 ± 2,1	1,8 ± 0,5
9,4	80,8 ± 2,9	16,7 ± 2,4	2,5 ± 1,1
12,5	81,3 ± 1,1	15,6 ± 0,9	3,1 ± 0,5
18,8	79,1 ± 1,6	17,8 ± 1,9	3,1 ± 0,8
37,5	78,7 ± 1,8	18,7 ± 1,4	2,6 ± 0,5

Tabelle 54: XPS C1s-Fitdaten der Geschwindigkeitsreihe bei 4 mS/cm, 30 V Systemspannung, Kathodenlänge 125 cm und Kathodenabstand 1cm.

Zeit [s]	C-OR [%]	C=O [%]	COOR [%]
5,4	18,1 ± 0,4	5 ± 0,3	4,2 ± 0,4
6,3	20,2 ± 1,2	7,3 ± 0,8	5,7 ± 0,5
7,5	17,7 ± 1,7	6,5 ± 0,9	6,2 ± 1,1
9,4	17,6 ± 1,4	6,8 ± 0,7	6,4 ± 0,7
12,5	20,7 ± 1,2	7,6 ± 0,5	5,8 ± 0,6
18,8	17,7 ± 1,7	6,5 ± 0,9	6,4 ± 1,1
37,5	17,6 ± 1,4	6,4 ± 0,7	6,8 ± 0,7